

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC CẦN THƠ
KHOA SƯ PHẠM**



THỐNG KÊ HÓA HỌC VÀ TIN HỌC TRONG HÓA HỌC

ThS. Huỳnh Kim Liên

2006

THÔNG TIN VỀ TÁC GIẢ PHẠM VI VÀ ĐỐI TƯỢNG SỬ DỤNG CỦA GIÁO TRÌNH

1. THÔNG TIN VỀ TÁC GIẢ



Họ và tên: Huỳnh Kim Liên

Sinh năm: 1955

Cơ quan công tác:

Bộ Môn: Hóa Học

Khoa: Sư Phạm

Trường: Đại học Cần Thơ

Địa chỉ Email để liên hệ: huynhkimlien@ctu.edu.vn

2. PHẠM VI VÀ ĐỐI TƯỢNG SỬ DỤNG

Giáo trình có thể dùng tham khảo cho các ngành : Cử nhân Hóa học, Sư Phạm Hóa học, Công nghệ Hóa Học

Có thể dùng cho các trường: Đại học Sư Phạm, Đại học Khoa Học Tự Nhiên, Cao Đẳng Sư Phạm

Các từ khóa: Phương sai, Độ lệch chuẩn, Sai số ngẫu nhiên, Sai số hệ thống, Chuẩn thống kê, MS Excel, Chem win, Chem office, MS flash.

Yêu cầu kiến thức trước khi học môn học này: Xác suất thống kê và tin học căn bản (trình độ A)

MỤC LỤC

BÌA.....	1
THÔNG TIN VỀ TÁC GIẢ	2
MỤC LỤC	3
PHẦN I: THỐNG KÊ HÓA HỌC.....	8
Chương 1: ĐẠI CƯƠNG VỀ THỐNG KÊ	8
I. SAI SỐ NGẪU NHIÊN VÀ SAI SỐ HỆ THỐNG.	8
1. Các khái niệm thường dùng:	8
2. Sai số ngẫu nhiên:.....	9
3. Sai số hệ thống:	10
4. Lan truyền sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên:	12
II. HÀM PHÂN BỐ (DISTRIBUTION FUNCTION)	12
1. Các khái niệm cơ bản:	12
2. Hàm phân bố chuẩn (Normal distribution function):	13
3. Hàm phân bố mẫu:.....	18
III. CÁC CHUẨN (TEST) THỐNG KÊ.....	24
1. Khái quát về phương pháp kiểm định thống kê:	24
2. Chuẩn Dixon ($Z_{lt} = Q_{\bar{p},n}$)	26
3. Chuẩn τ (tô) ($Z_{lt} = \tau_{p,n}$).....	28
4. Các chuẩn $\square^{\square}$:	30
5. Chuẩn Fisher. ($Z_{lt} = F_{\bar{p},f_I,f_{II}}$).....	33
6. Chuẩn Cochran . ($Z_{lt} = G_{p,f,n}$)	34
7. Chuẩn Student (t-Test):	35
8. Chuẩn Gauss ($Z_{lt} = U_p$).....	38
9. Chuẩn Duncan. ($Z_{lt} = q_{p,R,f_{th}}$).....	39
CÂU HỎI ÔN TẬP	45
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	45
Chương 2: PHÂN TÍCH PHƯƠNG SAI.....	46
I. KHÁI QUÁT VỀ PHÂN TÍCH PHƯƠNG SAI (ANALYSIS OF VARIANCE)	46
1. Mục đích và ý nghĩa:	46
2. Nguyên tắc và thuật toán:	46
II. PHÂN TÍCH PHƯƠNG SAI MỘT YẾU TỐ (SINGLE FACTOR)	47
III. BÀI TẬP ỨNG DỤNG.....	50
1. Bài tập 1:.....	50
2. Bài tập 2:.....	52

BÀI TẬP	56
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	56
Chương 3: PHÂN TÍCH HỒI QUY	57
I. KHÁI QUÁT VỀ PHÂN TÍCH HỒI QUY.....	57
1. Mục đích và ý nghĩa :	57
2. Điều kiện thực hiện:	57
II. PHƯƠNG TRÌNH HỒI QUY TUYẾN TÍNH ĐƠN GIẢN ($Y=ax + b$).	57
1. Nguyên tắc tìm các hệ số của phương trình hồi quy:	57
2. Tính các hệ số a , b và các thông số cần thiết:	58
3. Xét ý nghĩa của hệ số hồi quy (chuẩn Student):.....	59
4. Kiểm định sự tuyến tính giữa x và y của phương trình hồi quy (chuẩn Fisher): .	60
5. Trình bày phương trình hồi quy kèm với các đặc trưng cần thiết:	60
6. Ứng dụng phương trình hồi quy:.....	61
III. PHƯƠNG TRÌNH HỒI QUY TUYẾN TÍNH NHIỀU BIẾN.....	62
IV. BÀI TẬP ỨNG DỤNG.....	62
1. Bài tập 1:.....	62
2. Bài tập 2:.....	65
BÀI TẬP	66
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	67
PHẦN II: TIN HỌC ỨNG DỤNG TRONG HÓA HỌC	68
Chương 1: PHÂN TÍCH DỮ LIỆU BẰNG MICROSOFT EXCEL.....	68
I. CÔNG CỤ PHÂN TÍCH DỮ LIỆU TRONG EXCEL.	68
II. ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH DỮ LIỆU.	70
1. Loại giá trị bất thường (aberrant observation):	70
2. Thống kê mô tả:.....	71
3. So sánh phương sai:.....	74
4. So sánh giá trị trung bình với hai phương sai đồng nhất:.....	76
5. Phân tích phương sai một yếu tố:	79
6. Hồi quy tuyến tính đơn giản:.....	82
7. Hồi quy tuyến tính đa tham số:	85
BÀI TẬP	88
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	88
Chương 2: CHƯƠNG TRÌNH MS EQUATION	89
I. CỬA SỔ ỨNG DỤNG.	89
1. Cách mở cửa sổ:	89
2. Đặc điểm của cửa sổ:.....	90
3. Cách đóng cửa sổ:	90

II. THANH MENU.....	90
1. Menu File:	90
2. Menu Edit:	90
3. Menu View:	91
4. Menu Format:	91
5. Menu Style:	91
6. Menu Size:	92
7. Menu Help:	92
III. TÍNH NĂNG KỸ THUẬT.....	93
1. Thanh ký hiệu:	93
2. Thanh khung mẫu:	94
IV. BÀI TẬP ỨNG DỤNG.....	95
1. Bài tập 1:	95
2. Bài tập 2:	96
3. Bài tập 3:	96
4. Bài tập 4:	96
5. Bài tập 5:	96
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	97
Chương 3: CHƯƠNG TRÌNH CHEMWIN	98
A. CHƯƠNG TRÌNH CHEMWIN 3.....	98
I. CỬA SỔ ỨNG DỤNG.....	98
II. THANH MENU.....	99
III. TÍNH NĂNG KỸ THUẬT.....	104
B. CHƯƠNG TRÌNH CHEMWIN 6.....	107
I. CỬA SỔ ỨNG DỤNG.....	107
II. THANH MENU.....	108
III. CÁC THANH CÔNG CỤ.....	109
IV. CÁCH MỞ THƯ VIỆN VÀ NẠP TRANG MẪU.....	111
V. BÀI TẬP ỨNG DỤNG.....	112
BÀI TẬP.....	115
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	116
Chương 4: CHƯƠNG TRÌNH CHEMOFFICE	117
A. CHƯƠNG TRÌNH CHEMDRAW.....	117
I. CỬA SỔ ỨNG DỤNG.....	117
II. THANH MENU.....	118
III. BÀI TẬP ỨNG DỤNG.....	121
B. CHƯƠNG TRÌNH CHEM3D.....	130

I. CỬA SỔ ỨNG DỤNG:	130
II. THANH MENU:	131
III. THANH CÔNG CỤ:	134
III. TÍNH NĂNG KỸ THUẬT:	136
IV. BÀI TẬP ÁP DỤNG	137
BÀI TẬP	141
TÀI LIỆU THAM KHẢO	141
Chương 5: CHƯƠNG TRÌNH MICROSOFT POWERPOINT 2003	142
I. CỬA SỔ ỨNG DỤNG.	143
II. THANH MENU.	143
1. Menu File:	143
2. Menu Edit:	144
3. Menu View:	144
4. Menu Insert:	145
5. Menu Format:	145
6. Menu Tools:	145
7. Menu Slide Show:	146
III. XÂY DỰNG CÁC SLIDE.	148
1. Quản lý các slide:	148
2. Đưa thông tin lên slide:	149
3. Định dạng tổng thể các slide:	151
IV. SỬ DỤNG CÁC HIỆU ỨNG ĐỘNG.	155
1. Áp dụng cho các thành phần của một trang slide (dùng Custom Animation):	155
V. KỸ THUẬT TRÌNH DIỄN.	159
1. Cách bắt đầu và kết thúc trình diễn:	159
2. Bắt đầu các hiệu ứng và chuyển slide, quay lại hiệu ứng trước:	159
3. Các hoạt động khác khi trình diễn:	160
VI. BÀI TẬP ỨNG DỤNG.	160
1. Bài tập 1:	160
2. Bài tập 2:	163
BÀI TẬP	164
TÀI LIỆU THAM KHẢO	164
Chương 6: CHƯƠNG TRÌNH MACROMEDIA FLASH (FLASH)	165
I. CỬA SỔ ỨNG DỤNG VÀ MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN.	165
1. Cửa sổ chương trình:	165
2. Các khái niệm cơ bản:	166
II. THANH MENU.	166

1. Menu File :	166
2. Menu Edit :	167
3. Menu View :	167
4. Menu Insert:	167
5. Menu Modify:	168
6. Menu Text:	171
7. Menu Control:	171
8. Menu Window:	171
III. THANH CÔNG CỤ (TOOLS).	173
IV. BÀI TẬP ỨNG DỤNG.	175
1. Bài tập 1:	175
2. Bài tập 2:	180
3. Bài tập 3:	183
4. Bài tập 4:	187
5. Bài tập 5:	196
6. Bài tập 6:	197
7. Bài tập 7:	198
8. Bài tập 8:	199
9. Bài tập 9:	200
BÀI TẬP	201
TÀI LIỆU THAM KHẢO	202

PHẦN I: THỐNG KÊ HÓA HỌC

Chương 1: ĐẠI CƯƠNG VỀ THỐNG KÊ

I. SAI SỐ NGẪU NHIÊN VÀ SAI SỐ HỆ THỐNG.

1. Các khái niệm thường dùng:

Trong thực nghiệm hóa học khi đo đại lượng X nhiều lần lặp lại cùng các điều kiện giống nhau, thu được một dãy các giá trị x_i với $i = 1, 2, \dots, n$.

Mỗi giá trị x_i gọi là một yếu tố của tập hợp, n là dung lượng của tập hợp (observations).

Ký hiệu tập hợp $\{x_i\}$

a) Tập hợp mẫu (samples)

- Nếu n hữu hạn, dãy x_i tạo thành một **tập hợp mẫu**

b) Tập hợp tổng quát (populations)

- Nếu $n \rightarrow \infty$, **tập hợp mẫu** trở thành **tập hợp tổng quát**.

Vậy một tập hợp tổng quát chứa đựng vô số yếu tố và vô số tập hợp mẫu. Mặt khác, khi có 2 tập hợp mẫu nào đó, chúng có thể thuộc về cùng một tập hợp tổng quát hoặc thuộc về hai tập hợp tổng quát khác nhau.

c) Giá trị trung bình (mean, average)

Với tập hợp mẫu:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (\text{trung tâm phân bố})$$

Với tập hợp tổng quát:

$$\bar{x} = \mu \quad (\text{trị số đúng, kỳ vọng})$$

d) Phương sai (dispersion, variance)

- Phương sai mẫu:

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} = \frac{\sum d_i^2}{f}$$

d_i : độ lệch ngẫu nhiên

f : bậc tự do của phương sai

- Phương sai tổng quát

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}$$

e) Độ lệch chuẩn (standard deviation)

- Độ lệch chuẩn mẫu : S

- Độ lệch chuẩn tổng quát : σ
- Độ lệch chuẩn tương đối (standard error of the mean)

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

f) Khoảng biến động R (range)

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

- Hệ số biến động CV (Coefficient of variation): $CV = \frac{S}{\bar{x}} 100$

2. Sai số ngẫu nhiên:

Sai số ngẫu nhiên phát sinh do hàng loạt nguyên nhân không kiểm soát được và luôn luôn có mặt trong bất cứ phép đo nào

a) Độ lệch ngẫu nhiên

Độ lệch ngẫu nhiên d_i có các tính chất sau :

- Dấu (-) hay (+) thay đổi hoàn toàn ngẫu nhiên. Khi n tăng thì số dấu (+) càng xấp xỉ số dấu (-).

- Giá trị tuyệt đối $|d_i|$ cũng thay đổi hoàn toàn ngẫu nhiên nhưng giá trị càng nhỏ sẽ có tần số xuất hiện càng lớn, ngược lại giá trị càng lớn sẽ có tần số xuất hiện càng nhỏ.

- Tổng đại số $\sum d_i = 0$

Những tính chất trên cho thấy độ lệch ngẫu nhiên d_i là dấu hiệu tồn tại của **sai số ngẫu nhiên**. Tuy nhiên, một giá trị d_i riêng lẻ không thể coi là đại diện cho sai số ngẫu nhiên. Đại diện cho sai số ngẫu nhiên phải là toàn bộ tập hợp $\{d_i\}$.

b) Độ phân tán

- Phương sai : là đại diện cho sai số ngẫu nhiên (không cùng thứ nguyên với x_i)

- Độ lệch chuẩn (mẫu hoặc tổng quát) là thước đo của sai số ngẫu nhiên. Nó biểu thị độ phân tán của kết quả đo cũng có nghĩa là độ lặp lại của phép đo. Nó thay đổi ngẫu nhiên tùy thuộc phương pháp đo lường, điều kiện đo lường, độ lớn của đại lượng đo và vào cá nhân người đo lường. Chính vì thế mà độ lệch chuẩn là một thông số thống kê quan trọng được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành khoa học.

c) Trung tâm phân bố:

Trung tâm phân bố của một tập hợp là một yếu tố nào đó của tập hợp ấy mà tất cả các yếu tố khác quy tụ xung quanh. Mỗi tập hợp đều tồn tại một trung tâm phân bố.. Tập hợp $\{x_i\}$ có trung tâm phân bố là $\bar{x}$

Tóm lại, một đại lượng ngẫu nhiên X được biểu diễn bằng hai thông số :

- $\bar{x}$: biểu thị trung tâm phân bố
- S : biểu thị độ phân tán

Chú ý :

- S được dùng để biểu diễn *sai số ngẫu nhiên* của phép đo
- Không thể loại bỏ được sai số ngẫu nhiên nhưng có thể giảm thiểu tới mức tùy ý muốn bằng cách tăng lên số lần đo n một cách tương ứng.

3. Sai số hệ thống:

a) Phân biệt sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên.

Giả sử x_d là giá trị đúng của đại lượng X , giá trị này căn cứ theo mẫu chuẩn hoặc chất chuẩn.

Thí dụ : Các quả cân chuẩn, dung dịch đệm pH chuẩn dùng cho máy đo pH.

Sai số hệ thống của phép đo là hiệu số giữa giá trị đo được so với giá trị đúng của đại lượng đo.

$$\Delta = \bar{x} - x_d$$

Sai số hệ thống Δ có các tính chất sau :

- Có dấu hằng định :

- Khi $\Delta < 0$: gọi là sai số thừa.
- Khi $\Delta > 0$: gọi là sai số thiếu.

- Có độ lớn $|\Delta|$ cũng hằng định cho mỗi đại lượng đo.

Sai số hệ thống được xem xét khi $|\Delta| > S$

Phép đo coi như không mắc sai số hệ thống khi $|\Delta| < S$.

- Δ là tổng đại số của những sai số hệ thống riêng lẻ :

$$\Delta = \sum \delta_i$$

Mỗi δ_i phát sinh từ nguồn sai số riêng, mỗi nguồn có dấu và độ lớn hằng định, vì vậy tổng đại số cũng có dấu và độ lớn hằng định.

- Sai số hệ thống tương đối $\frac{\Delta}{\bar{x}}$ biểu thị độ đúng (accuracy).
- Sai số ngẫu nhiên tương đối $\frac{S}{\bar{x}}$ biểu thị độ chính xác (precision).

b) Phân biệt độ đúng và độ chính xác :

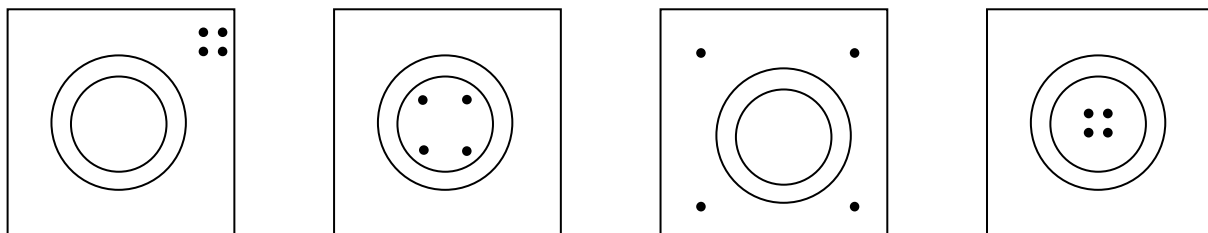
- Một phép đo có **độ đúng cao** khi $\bar{x}$ càng gần x_d
- Một phép đo có **độ chính xác cao** khi số lần đo lặp lại in hệt nhau cho những giá trị x_i phân bố sát gần giá trị $\bar{x}$. Tuy nhiên không phải có độ đúng cao thì nhất thiết có độ chính xác cao.

Phân biệt 4 trường hợp :

- + Phép đo có độ chính xác cao, nhưng độ đúng kém : S nhỏ và $|\Delta| > S$.
- + Phép đo có độ chính xác kém, nhưng độ đúng cao : S lớn và $|\Delta| < S$.

+ Phép đo có độ chính xác và độ đúng đều kém : S lớn và $|\Delta| > S$.

+ Phép đo có độ chính xác và độ đúng cao : S nhỏ và $|\Delta| < S$.



c) Phân loại sai số hệ thống :

- Sai số dụng cụ :

Là sai số gây ra do sự không hoàn hảo của nhà chế tạo dụng cụ đo lường hoặc dụng cụ đo xuống cấp trong quá trình sử dụng.

Thí dụ : Các vạch chia của buret không đều nhau, quả cân bị mài mòn...

- Sai số hóa chất :

Là sai số gây ra do có mặt các tạp chất trong hóa chất đem sử dụng để phân tích hóa học.

Thí dụ : Lượng nhỏ SiO_2 trong NaOH, lượng nhỏ Fe^{3+} trong HCl...

- Sai số cá thể :

Là sai số thuộc về nguyên lý của phương pháp phân tích.

Thí dụ : Phương pháp phân tích thể tích có hai sai số phương pháp quan trọng :

- Sai số chỉ thị.

- Sai số tỉ lệ : gây ra do xác định không đúng nồng độ dung dịch chuẩn.

Vì vậy nếu chất phân tích có nồng độ càng cao thì phải tiêu tốn nhiều thể tích dung dịch chuẩn, do đó sẽ mắc sai số hệ thống càng lớn. Sai số này tỉ lệ với hàm lượng của chất phân tích nên gọi là sai số tỉ lệ.

Trong phương pháp phân tích trọng lượng, có hai loại sai số trái chiều nhau :

- Sai số thiếu : gây ra do kết tủa tan một phần trong dung dịch làm thấp kết quả phân tích.

- Sai số thừa : gây ra do sự cộng kết của kết quả làm cho tăng kết quả phân tích.

d) Các biện pháp loại bỏ sai số hệ thống :

- Nguyên lý lấy số đo theo hiệu số.

Theo nguyên lý này, để có được một số đo đúng thì phép đo phải gồm hai giai đoạn :

- Giai đoạn 1 : Tiến hành đo trên *mẫu nghiên cứu*.

- Giai đoạn 2 : Tiến hành đo trên *mẫu so sánh*.

Kết quả đo lấy theo hiệu số của các số đo thu được ở mỗi giai đoạn.

Mẫu so sánh được lựa chọn thích hợp căn cứ theo nguồn gốc phát sinh sai số hệ thống.

*** Thí nghiệm “trắng” :**

Để loại trừ sai số hóa chất trong phép phân tích, tiến hành phân tích với mẫu nghiên cứu, thu được kết quả x_1 . Sau đó tiến hành với mẫu “trắng” là mẫu không có mặt chất nghiên cứu nhưng được thực hiện trong cùng điều kiện với mẫu nghiên cứu, thu được kết quả x_2 . Hàm lượng chất đem phân tích được tính : $x_d = x_1 - x_2$

*** Phương pháp thêm chuẩn :**

Còn gọi là phương pháp thêm. Khác với thí nghiệm “trắng”, ở đây mẫu so sánh được chế tạo bằng cách lấy mẫu nghiên cứu và cho thêm một lượng chính xác chất chuẩn. Vậy :

- Ứng với hàm lượng x_1 của mẫu, đo được tín hiệu phân tích là y_1 .
- Ứng với hàm lượng $x_2 = x_1 + a$ (thêm vào), đo được tín hiệu phân tích là y_2 .

Nếu giữa tín hiệu phân tích y và hàm lượng x có quan hệ tuyến tính thì :

$$x_1 = \frac{y_1}{y_2 - y_1}$$

Phương pháp thêm được sử dụng rộng rãi khi phân tích các hàm lượng vết nhằm loại bỏ sai số hệ thống gây ra bởi “thành phần thứ 3” mà nhiều khi không biết rõ.

Điều kiện để áp dụng thành công phương pháp thêm là quan hệ giữa x và y phải tuyến tính và ngoài ra cần phải làm thí nghiệm “trắng” để loại bỏ sai số hóa chất lên y_1 .

4. Lan truyền sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên:

Sai số của số đo trực tiếp được lan truyền sang sai số của các số đo gián tiếp. Bản chất khác nhau của sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên dẫn đến các thuật toán lan truyền sai số cũng khác nhau.

II. HÀM PHÂN BỐ (DISTRIBUTION FUNCTION)

1. Các khái niệm cơ bản:

a) Đại lượng ngẫu nhiên liên tục :

Một ĐLNN (đại lượng ngẫu nhiên) X được gọi là ĐLNN liên tục nếu:

- Tập hợp các giá trị có thể của X lấp đầy một hay một khoảng của trục số, hoặc lấp đầy toàn bộ trục số.
- Xác suất để X nhận một giá trị cụ thể nào đó luôn luôn bằng không, nghĩa là với mọi số a : $P\{X = a\} = 0$.

Như vậy đối với ĐLNN liên tục, xác suất để nó nhận giá trị trong một khoảng nào đó rất được quan tâm. Xác suất này được quyết định bởi một hàm gọi là ***hàm mật độ xác suất*** của X

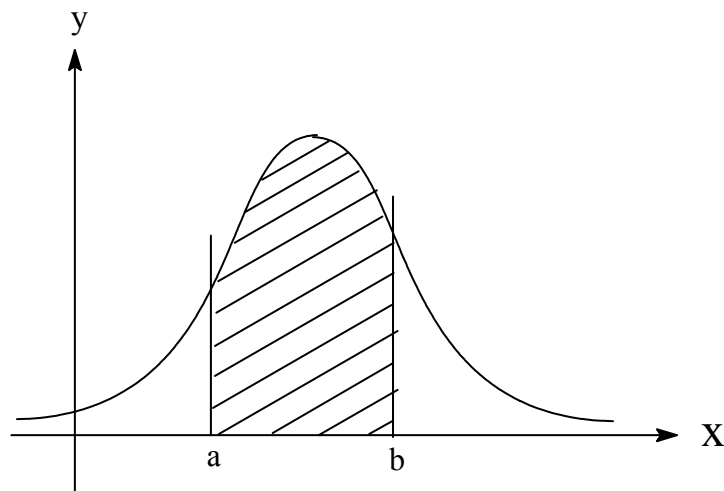
b) Hàm mật độ xác suất :

Hàm $\varphi(x)$ xác định trên toàn bộ trục số được gọi là hàm mật độ của ĐLNN liên tục X nếu :

- $\varphi(x) \geq 0$ với mọi x
- $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)dx = 1$
- Với mọi $a < b$

$$P\{a < X < b\} = \int_a^b \varphi(x)dx$$

$P\{a < X < b\}$ là diện tích hình thang cong giới hạn bởi đồ thị hàm số $y = \varphi(x)$ và 2 đường thẳng $x = a$ và $x = b$



2. Hàm phân bố chuẩn (Normal distribution function):

a) Hàm Gauss

Hàm Gauss $\varphi(x)$ (từ tập hợp tổng quát) với biến số x và các thông số μ, σ :

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \mu}{\sigma} \right)^2}$$

Hàm $\varphi(x)$ mang đầy đủ mọi tính chất của một hàm mật độ xác suất.

Đồ thị :

Đồ thị $\varphi(x)$ theo x có dạng đối xứng hình chuông.

* Cực đại : $\frac{d\varphi(x)}{dx} = 0$ khi $x = \mu$.

Đường $\varphi(x)$ có cực đại :

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} = 0,399/\sigma$$

* Điểm uốn : $\frac{d^2\varphi(x)}{dx} = 0$ khi $x = \mu \pm \sigma$.

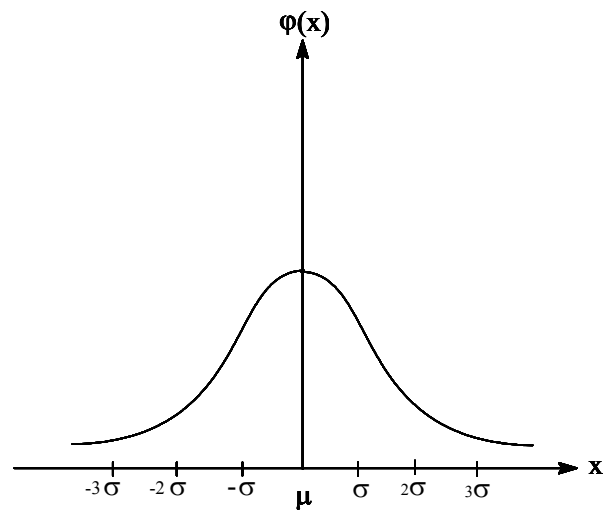
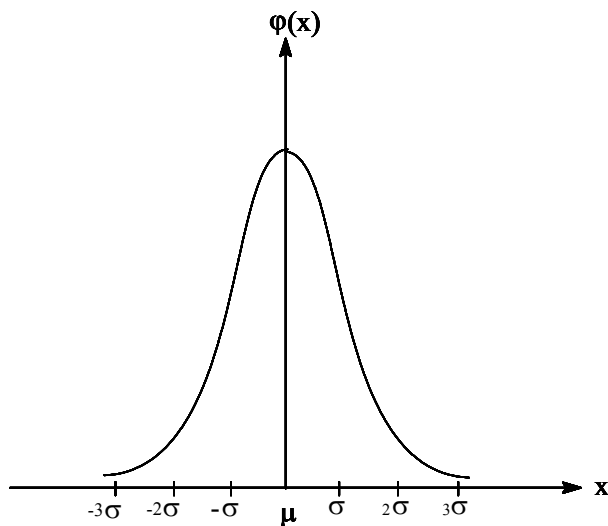
Đường $\varphi(x)$ có hai điểm uốn đối xứng qua trục thẳng đứng $x = \mu$ và cách trục $\pm \sigma$.

Tại các điểm uốn :

$$\varphi(\mu + \sigma) = \varphi(\mu - \sigma) = 0,242/\sigma$$

Bảng 1. Các giá trị đáng lưu ý của hàm phân bố chuẩn

x	$\varphi(x)$
μ	0,399/σ
$\mu \pm \sigma$	0,242/σ
$\mu \pm 2\sigma$	0,054/σ
$\mu \pm 3\sigma$	0,0044/σ



Từ phép giải tích Toán học, tích phân xác định $\int_a^b f(x)dx$ có giá trị bằng diện tích S bao hàm giữa đường $f(x)$, trục x và hai đường thẳng đứng $x = a$ và $x = b$. Khi $f(x)$ là một hàm mật độ xác suất, nghĩa là khi $f(x) = \varphi(x)$ thì tích phân $\int_a^b f(x)dx = P$ biểu thị xác suất tin cậy để cho các giá trị riêng lẻ x của tập hợp $\{x\}$ rơi vào khoảng (a, b) . Vậy diện tích S

có giá trị đúng bằng xác suất. Mỗi quan hệ này giữa diện tích S và P đúng cho mọi hàm **mật độ xác suất, trong đó có hàm phân bố chuẩn.**

Mặt khác, xác suất tin cậy P phải luôn luôn gắn liền với khoảng (a, b). Vậy (a, b) là khoảng tin cậy ứng với xác suất tin cậy P.

Khi (a, b) nới rộng thành $(-\infty, +\infty)$ thì xác suất $P = 1$: sự kiện để giá trị riêng lẻ x nằm trong khoảng $(-\infty, +\infty)$ là một sự kiện chắc chắn xảy ra, xác suất của sự kiện này phải = 1.

Phân biệt hai loại khoảng tin cậy: khoảng đối xứng và khoảng bất đối xứng.

- Khi a đối xứng với b qua điểm $x = \mu$ thì (a, b) là khoảng đối xứng.
- Khi không thỏa điều kiện trên (thí dụ a, b đứng cùng một phía so với μ hoặc a, b không cách đều (từ hai phía thì (a, b) là khoảng bất đối xứng.

Bảng 2. Một số khoảng tin cậy và xác suất tin cậy đáng lưu ý trên đường phân bố chuẩn

Khoảng tin cậy		$P = \int_a^b \varphi(x)dx$	Loại khoảng tin cậy
x = a	x = b		
$\mu - \sigma$	$\mu + \sigma$	0,682	đối xứng
$\mu - 2\sigma$	$\mu + 2\sigma$	0,954	đối xứng
$\mu - 3\sigma$	$\mu + 3\sigma$	0,997	đối xứng
$\mu - \sigma$	$\mu + 2\sigma$	$\frac{0,682}{2} + \frac{0,954}{2} = 0,814$	bất đối xứng
$-\infty$	$\mu + 2\sigma$	$0,5 + \frac{0,954}{2} = 0,977$	bất đối xứng

Thí dụ: $P = 0,682$ có nghĩa là có 1000 giá trị riêng lẻ x trong tập hợp {x} thì có 682 giá trị x nằm trong khoảng $(\mu - \sigma; \mu + \sigma)$

Nhận xét:

* Bất luận σ là bao nhiêu, diện tích S bao hàm giữa đường $\varphi(x)$ và toàn bộ trục x có giá trị = 1; nghĩa là $P = 1$.

* Đường phân bố chuẩn có đỉnh càng cao khi σ càng nhỏ (σ là thước đo của độ phân tán). Khi σ càng nhỏ thì độ chính xác càng cao, các giá trị x riêng lẻ càng tập trung lại xung quanh trung tâm phân bố μ .

* Đường phân bố chuẩn của hai đại lượng sai số ngẫu nhiên được coi là trùng nhau khi chúng có cùng thông số μ và σ . Đường phân bố chuẩn sẽ khác nhau khi hai thông số này khác nhau.

Quy tắc 3 σ (ba xích ma):

Từ bảng 2, khoảng (a, b) với $a = \mu - 3\sigma$ và $b = \mu + 3\sigma$ ứng với xác suất P rất lớn, $= 0,997$. Vậy xác suất để cho giá trị riêng lẻ x đi ra ngoài khoảng này rất nhỏ, bằng $1 - 0,997 = 0,003$ (tức là 3 phần nghìn). Những giá trị riêng lẻ nằm ngoài khoảng (a, b) này rất hiếm gặp.

Vậy với một phép đo đã biết trước σ , nếu chỉ mới đo lặp lại có vài lần mà đã gặp một giá trị riêng lẻ $x^* > \mu + 3\sigma$ hoặc $x^* < \mu - 3\sigma$, x^* có thể là một giá trị bất thường cần được xét xem có loại bỏ ra khỏi các giá trị riêng lẻ khác không. Đó là nội dung của quy tắc 3σ .

Quy tắc 3σ có thể chuyển thành quy tắc 2σ , 4σ ... tùy thuộc vào xác suất được chọn. Khi dùng quy tắc 3σ , chấp nhận $0,3\%$ các giá trị bị loại bỏ; khi dùng quy tắc 2σ thì xác suất các giá trị bị loại bỏ cao hơn, $= 1 - 0,954 = 0,046$, tức là $4,6\%$.

Cách áp dụng quy tắc 3σ trong thực hành :

Mục đích của quy tắc này là loại bỏ các số đo có giá trị bất thường. Điều kiện để áp dụng quy tắc này là phải biết trước σ của phép đo.

Cách tiến hành :

Giả sử nghi ngờ giá trị x^* trong tập hợp mẫu $\{x\}$ dung lượng n . Tiến hành loại bỏ x^* và dung lượng còn lại là $n - 1$. Tính $\bar{x}_{n-1}$ và coi $\bar{x}_{n-1} = \mu$.

- Nếu tìm thấy $|x^* - \bar{x}_{n-1}| > 3\sigma \Rightarrow$ loại bỏ x^* .
- Nếu tìm thấy $|x^* - \bar{x}_{n-1}| < 3\sigma \Rightarrow$ không loại bỏ x^* .

Vậy sự loại bỏ hay chấp nhận x^* rất phụ thuộc vào xác suất P .

Thí dụ : Một phép đo hàm lượng nguyên tố X cho các giá trị sau :

3,45; 3,48; 3,47; 3,57* (%)

Có loại bỏ giá trị x^* không, nếu theo quy tắc 3σ và 2σ ? (phép đo có $\sigma = \pm 0,04\%$)

$$\bar{x}_{n-1} = \frac{3,45 + 3,48 + 3,47 + 3,47}{4} = 3,4675 \approx 3,47$$

$$|3,57^* - 3,47| = 0,10 < 3 \cdot 0,04 = 0,12 \quad (\text{quy tắc } 3\sigma)$$

$$|3,57^* - 3,47| = 0,10 > 2 \cdot 0,04 = 0,08 \quad (\text{quy tắc } 2\sigma)$$

Theo quy tắc $3\sigma \Rightarrow$ không nên loại giá trị 3,57; nếu theo quy tắc 2σ thì có thể loại bỏ.

b) Hàm Gauss chuẩn hóa

Rất nhiều đại lượng ngẫu nhiên gặp trong tự nhiên tuân theo hàm phân bố Gauss. Sự khác nhau giữa chúng thể hiện ở sự khác nhau của các thông số μ và σ . Tuy nhiên, khi áp dụng hàm Gauss trong thực tế, xác suất P cùng với khoảng (a, b) nào đó rất được chú ý. Để tiện cho việc tính toán P , tập hợp $\{x\}$ được biến đổi thành tập hợp $\{u\}$:

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma} \Leftrightarrow dx = \sigma \cdot du$$

$$\begin{aligned} \varphi(x)dx &= \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \cdot dx = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}u^2} \cdot \sigma \cdot du \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}u^2} \cdot du \end{aligned}$$

$$\text{Đặt : } \varphi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}u^2}$$

$$\Rightarrow \varphi(x)dx = \varphi(u)du.$$

$$P = \int_a^b \varphi(x)dx = \int_{u(a)}^{u(b)} \varphi(u)du \quad \text{với} \quad \begin{cases} u(a) = \frac{a - \mu}{\sigma} \\ u(b) = \frac{b - \mu}{\sigma} \end{cases}$$

Biến ngẫu nhiên x tỉ lệ tuyến tính với biến ngẫu nhiên u ; nhưng khác u ở chỗ là x là đại lượng có thứ nguyên của đại lượng đo và còn phụ thuộc các thông số μ và σ , trong khi đó u không có hai tính chất trên.

Nếu độ lệch $d = x - \mu$ có thứ nguyên thì $u = \frac{d}{\sigma}$ không thứ nguyên (độ lệch rút gọn)

Hàm $\varphi(u)$ gọi là ***hàm Gauss chuẩn hóa***, đây là một hàm Gauss đặc biệt khi các thông số $\mu = 0$ và $\sigma = 1$. Đồ thị biểu diễn tương tự như hàm Gauss vẽ ở trên và thay $\mu = 0$ và $\sigma = 1$.

Xác suất P theo khoảng (a, b) được tính dễ dàng bằng cách tra bảng tích phân Laplace.

- Ứng dụng của hàm phân bố chuẩn:

Các khái niệm:

♣ Điểm phân vị α của đại lượng ngẫu nhiên Z , ký hiệu z_α

(Hàm phân bố $\varphi(x) = P\{Z < x\}$)

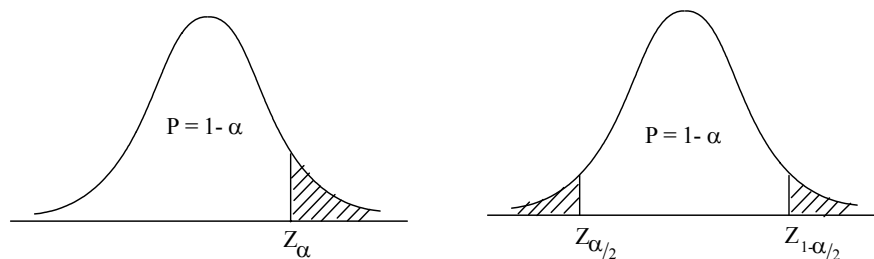
$$P\{Z > z_\alpha\} = \alpha \Leftrightarrow \varphi(z_\alpha) = P\{Z < z_\alpha\} = 1 - \alpha$$

$P = 1 - \alpha$: Xác suất tin cậy

$\alpha = 1 - P$: Mức ý nghĩa hay xác suất ngờ vực

♣ Xác suất tin cậy một phía (one tail)

♣ Xác suất tin cậy hai phía (two tail) đối xứng (P_{dx}) hoặc bất đối xứng ($\bar{P}$)



Ứng dụng 1: Tính giới hạn tin cậy (GHTC, confidence limits) và khoảng tin cậy (KTC, confidence level) với xác suất P cho trước :

Khi biết xác suất P_{dx} , tra bảng để tìm giá trị u_p (Bảng tích phân Laplace).

* Đối với giá trị riêng lẻ x :

Từ $u = \frac{x - \mu}{\sigma} \Rightarrow$ giới hạn tin cậy của μ ứng với xác suất P :

$$GHTC(\mu) = x \pm u_p \cdot \sigma$$

Khoảng tin cậy của μ xung quanh x ứng với xác suất P là :

$$KTC(x) = \pm u_p \cdot \sigma$$

Giá trị u tùy thuộc vào xác suất P.

* Với giá trị $\bar{x}$:

$$V\text{ì } \sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \Rightarrow u = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma} \cdot \sqrt{n}$$

GHTC của μ ứng với xác suất P là :

$$GHTC(\mu) = \bar{x} \pm \frac{u_p \cdot \sigma}{\sqrt{n}}$$

$$KTC(\bar{x}) = \pm \frac{u_p \cdot \sigma}{\sqrt{n}}$$

Khoảng $(x - u_p \cdot \sigma ; x + u_p \cdot \sigma)$ rộng hơn khoảng $(\bar{x} - \frac{u_p \cdot \sigma}{\sqrt{n}} ; \bar{x} + \frac{u_p \cdot \sigma}{\sqrt{n}})$ nên ước lượng μ theo $\bar{x}$ có hiệu quả hơn μ theo x .

3. Hàm phân bố mẫu:

a) Hàm phân bố Student:

Hàm phân bố chuẩn thích hợp cho tập hợp tổng quát $\{x\}$ với dung lượng n rất lớn ($n > 30$). Tập hợp mẫu $\{x\}$ với dung lượng nhỏ ($n \geq 2$) tuân theo hàm phân bố Student. Hàm Student có vai trò thay thế hàm phân bố chuẩn khi n nhỏ và trước hết được sử dụng để ước lượng μ . Tương tự hàm $\phi(u)$, hàm Student được cho ở dạng hàm mật độ xác suất $\phi(t)$ với biến ngẫu nhiên t thay cho u .

$$\varphi(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi f}} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{f+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{f}{2}\right)} \cdot \left(1 + \frac{t^2}{f}\right)^{-\left(\frac{f+1}{2}\right)}$$

với : $-\infty < t < +\infty$

f : số bậc tự do = $n - 1$

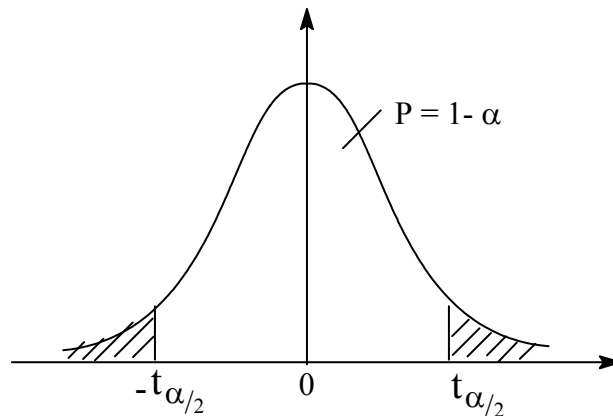
$$t = \frac{x - \mu}{S} \quad \text{hoặc} \quad t = \frac{\bar{x} - \mu}{S} \cdot \sqrt{n}$$

Biến ngẫu nhiên t được gọi là **độ lệch rút gọn mẫu**

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} \cdot e^{-t} dt \quad (\text{hàm Gamma})$$

Ứng với mỗi $f \Rightarrow$ một hàm $\varphi(t)$ tương ứng.

$\varphi(t)$ là một hàm mật độ xác suất với mọi giá trị của f



Hàm phân bố Student đối xứng, với t trong khoảng $(-t, +t)$ sao cho xác suất P_{dx} bằng những giá trị thông dụng : 0,90 ; 0,95 ; 0,99

$t_{p,f}$: hệ số Student (tra bảng hệ số Student ở phần phụ lục)

Ứng dụng của hàm phân bố Student

Ứng dụng 1 : Tính giới hạn tin cậy

- Đối với giá trị riêng lẻ x :

$$GHTC(\mu) = x \pm t_{p,f} \cdot S$$

- Đối với giá trị trung bình $\bar{x}$:

$$GHTC(\mu) = \bar{x} \pm t_{p,f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$$

Thí dụ : Phép xác định Ni trong thép cho kết quả :

$$\bar{x} = 1,76\% \text{ với } S = \pm 0,08\%$$

Tính GHTC(μ) xung quanh giá trị trung bình ứng với $P_{dx} = 0,95$.

Giải :

$$\text{Khi } P_{dx} = 0,95; f = 5 - 1 = 4 \Rightarrow t_{0,95;4} = 2,78$$

Ta có :

$$\text{GHTC}(\mu) = 1,76 \pm 2,78 \cdot \frac{0,08}{\sqrt{4}} = (1,76 \pm 0,11) \%$$

Biểu diễn kết quả đầy đủ :

$$\% \text{ Ni} = (1,76 \pm 0,11) \% \text{ ứng với } n = 5; P = 0,95.$$

Ứng dụng 2: Tính P ứng với KTC cho trước và f cho trước :

Thí dụ : Phép đo pH sau 6 lần đo cho kết quả :

$$\bar{x} = 2,87 \text{ với } S = \pm 0,019$$

Tính P cho KTC($\bar{x}$) = $\pm 0,03$ (dùng bảng hệ số Student đầy đủ).

Giải :

$$\text{KTC}(\bar{x}) = \pm t_{p,f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} = \pm 0,03$$

$$|t_{p,f}| = \frac{\sqrt{n}}{S} \cdot 0,03 = \frac{\sqrt{6}}{0,019} \cdot 0,03 = 3,78$$

Tra “ngược” bảng hệ số Student để tính P ứng với $f = 6 - 1 = 5$.

Từ bảng hệ số Student, ta có :

$t_{p,5}$	2,57	3,37	4,03	4,77
P_{dx}	0,95	0,98	0,99	0,995

$$\text{Đặt } 3,37 < 3,87 < 4,03$$

$$0,98 < ? < 0,99$$

$$P = 0,98 + \frac{(0,99 - 0,98)(3,87 - 3,37)}{(4,03 - 3,37)} \approx 0,988$$

Biểu diễn kết quả :

$$\text{pH} = 2,87 \pm 0,03 \text{ ứng với } P = 0,988 \text{ và } n = 6.$$

Ứng dụng 3: Tính số lần thí nghiệm song song để đạt một giá trị CV cho trước hoặc khoảng tin cậy $\bar{x}$ cho trước :

(Dùng bảng hệ số Student đầy đủ)

Thí dụ : Phép xác định C (3 lần) trong một chất hữu cơ mới tổng hợp cho kết quả $\bar{x} = 44,3\%$ với $S = \pm 0,4\%$.

Tuy nhiên độ chính xác của phép đo chưa đủ để thiết lập công thức hóa học và cần tăng số lần thí nghiệm song song n sao cho KTC ($\bar{x}$) $\leq 0,25\%$ ứng với $P = 0,95$. Hãy tìm n.

Giải :

Từ công thức :

$$KTC(\bar{x}) = \pm t_{p,f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$$\Rightarrow \frac{\sqrt{n}}{t} = \frac{S}{\bar{x}}$$

Điều kiện : $KTC(\bar{x}) \leq 0,25\%$

$$\frac{\sqrt{n}}{t} \geq \frac{S}{0,25}$$

Vì chỉ biết S (n=3) nên phép tính n ở đây chỉ là gần đúng.

Người ta chấp nhận $S_n \approx S_3 = \pm 0,4\%$, do đó :

$$\frac{\sqrt{n}}{t_{p,f}} \geq \frac{S_n}{0,25} \approx \frac{0,4}{0,25} = 1,6$$

Tìm cặp giá trị n, $t_{p,f}$ ở bảng hệ số Student :

n	11	12	13
$t_{0,95;f}$	2,20	2,18	2,16
$\frac{\sqrt{n}}{t_{0,95;f}}$	1,51	1,59	1,67

Với n = 13 thì $\frac{\sqrt{n}}{t_{p,f}} = 1,67$.

Vậy $n \geq 13$.

Vậy muốn nâng cao độ chính xác đều phải “trả giá” : tăng từ 3 lên 13 lần. Vì thế các dụng cụ có cấp chính xác cao thường rất đắt tiền.

Ứng dụng 4: Loại bỏ số đo có giá trị bất thường :

Giả sử nghi ngờ x^* trong dãy đo lặp lại n lần (x^* có thể là $x_{\min}$ hoặc $x_{\max}$). Ta tính $\bar{x}_{n-1}$ và S_{n-1} (vì loại bỏ x^* khi tính toán). Nếu tìm thấy :

$$|x^* - \bar{x}_{n-1}| > 4.S_{n-1}$$

thì có thể loại bỏ x^* .

Đó là quy tắc “Graf - Henning” được áp dụng cho $4 < n < 1000$.

b) Hàm phân bố χ^2

Hàm phân bố Gauss và Student cho phép ước lượng μ . Hàm phân bố χ^2 cho phép ước lượng σ từ S khi n nhỏ

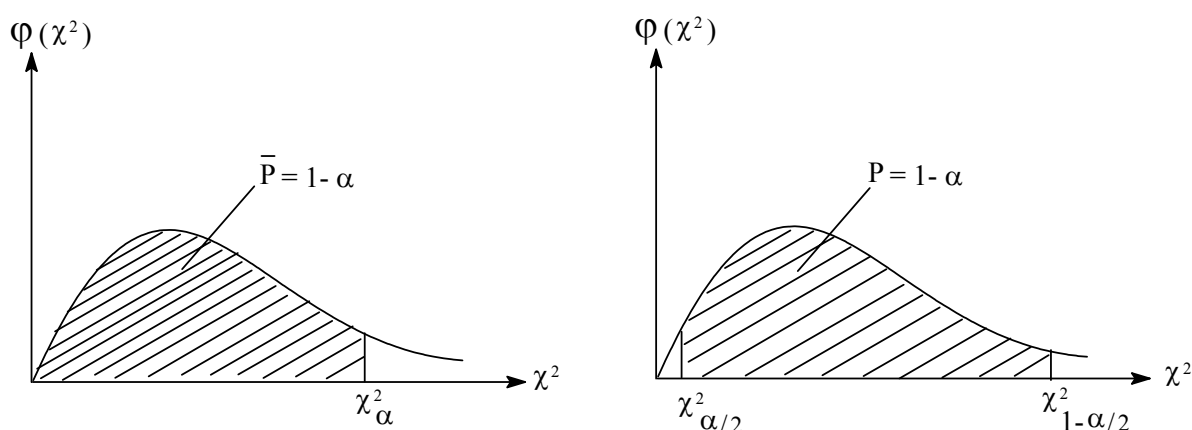
$$\chi^2 = (n-1) \frac{S^2}{\sigma^2} = f \frac{S^2}{\sigma^2}$$

Khoảng biến thiên : $0 \leq \chi^2 \leq +\infty$

$$\varphi(\chi^2) = \frac{1}{2^{f/2} \cdot \Gamma\left(\frac{f}{2}\right)} \cdot (\chi^2)^{\frac{f-2}{2}} \cdot e^{-\frac{\chi^2}{2}}$$

Vậy hàm mẫu $\varphi(\chi^2)$ khác với hàm mẫu $\varphi(t)$ ở chỗ biến số ngẫu nhiên χ^2 tồn tại trong khoảng $(0, +\infty)$.

$\varphi(\chi^2)$ có đầy đủ tính chất của một hàm mật độ xác suất :



Hàm phân bố $\varphi(\chi^2)$, nói chung là bất đối xứng, nhưng độ bất đối xứng sẽ càng giảm khi f tăng lên

Ứng dụng:

- Tính GHTC của σ từ S ứng với xác suất P đối xứng hoặc bất đối xứng
- Kiểm định một giá trị σ cho trước nào đó có còn là độ lệch chuẩn tổng quát cho S hay không (sẽ đề cập trong chuẩn χ^2)

c) Hàm phân bố Fisher (F)

Giả sử có hai tập hợp mẫu $\{x_1\}$ có dung lượng n_I và $\{x_2\}$ có dung lượng n_{II} , có các phương sai mẫu S_I^2 và S_{II}^2 . Nếu hai tập mẫu này thuộc về cùng một tập hợp tổng quát thì sự sai khác giữa 2 phương sai này phải mang tính chất ngẫu nhiên.

Fisher đề nghị biểu thị sự sai khác ngẫu nhiên này theo tỉ số F và biến ngẫu nhiên mới:

$$F = \frac{S_I^2}{S_{II}^2} \quad \text{với khoảng biến thiên : } 0 \leq F \leq +\infty$$

Fisher tìm ra hàm phân bố ((F), một hàm phân bố mẫu có dạng sau đây :

$$\varphi(F) = \frac{\Gamma(f_I + f_{II}) \left(\frac{f_I}{f_{II}} \right)^{f_{II}/2} \cdot F^{(f_I/2)-1}}{\Gamma\left(\frac{f_I}{2}\right) \Gamma\left(\frac{f_{II}}{2}\right) \left[\left(\frac{f_I}{f_{II}} \right) \cdot F + 1 \right]^{(f_I+f_{II})/2}}$$

Trong đó : $f_I = n_I - 1$, $f_{II} = n_{II} - 1$.

$\varphi(F)$ có đầy đủ tính chất của một hàm mật độ xác suất :

- $\int_0^{+\infty} \varphi(F) dF = 1$

- Xác suất hai phía :

$$P = \int_{F(a)}^{F(b)} \varphi(F) dF$$

Ứng với khoảng (F(a) , F(b))

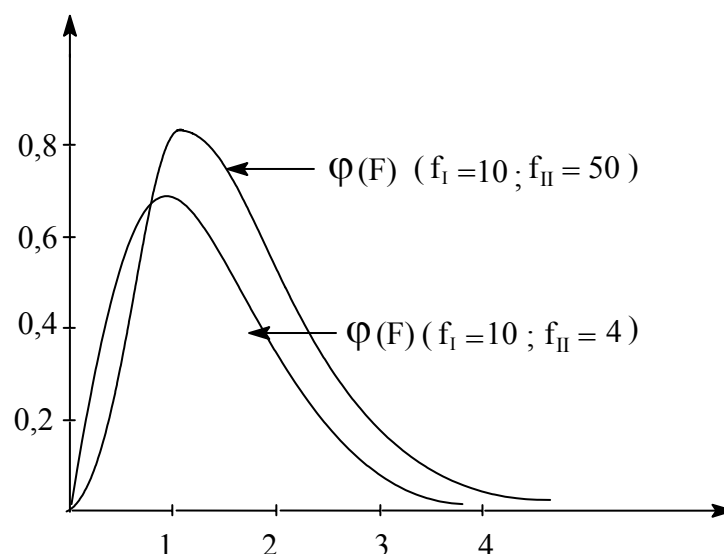
- Xác suất một phía :

$$\bar{P} = \int_0^{F(b)} \varphi(F) dF$$

Ứng với khoảng (0 , F(b))

$\Rightarrow$ Hàm phân bố Fisher là một công cụ hữu hiệu để so sánh các loại phương sai rất hay gặp trong thực nghiệm hóa học.

Dạng đường biểu diễn của hàm F (Nếu f_I , f_{II} càng lớn dạng đường cong càng đối xứng)



Ứng dụng: Chuẩn thống kê F :

So sánh hai phương sai mẫu để xem có sự khác biệt hệ thống hay ngẫu nhiên :

Cách tiến hành:

- Phương sai lớn ký hiệu S_I^2, f_I .

- Phương sai nhỏ ký hiệu S_{II}^2, f_{II} .

Tính $F_{tn} = \frac{S_I^2}{S_{II}^2}$ và so sánh với $F_{lt} = F_{\bar{P}, f_I, f_{II}}$

- Nếu $F_{tn} < F_{lt}$: Sự khác biệt giữa hai phương sai mang tính ngẫu nhiên (không đáng kể).

- Nếu $F_{tn} > F_{lt}$: Sự sai khác giữa hai phương sai mang tính hệ thống (đáng kể).

Cách kiểm định thống kê này gọi là kiểm định theo chuẩn F.

Thí dụ : Để so sánh tay nghề giữa hai kỹ thuật viên A và B, người ta lấy một mẫu phân tích đồng nhất rồi phân chia thành nhiều mẫu mang số hiệu khác nhau “để lẫn” vào hàng loạt mẫu phân tích khác (mục đích là không biết được đó là mẫu thí nghiệm song song).

Kết quả phân tích được xử lý thống kê để tính ra S :

$$\text{KTV A : } S_A = S_5 = \pm 0,4\%$$

$$\text{KTV B : } S_B = S_6 = \pm 0,9\%$$

So sánh tay nghề của A và B, chọn $\bar{P} = 0,95$.

Giải :

$$F_{tn} = \frac{0,9^2}{0,4^2} = 5,06$$

Tra bảng tìm $F_{lt} = F_{0,95;5;4} = 6,26$

Vì $F_{tn} < F_{lt}$ nên có thể kết luận là tay nghề của các kỹ thuật viên là tương đương nhau. Kết luận này có độ ngờ vực (mức ý nghĩa) $\alpha = 0,5\%$.

III. CÁC CHUẨN (TEST) THỐNG KÊ.

1. *Khái quát về phương pháp kiểm định thống kê:*

a) **Giả thiết thống kê:**

Các phương pháp kiểm định thống kê cho phép giải thích một cách khách quan các kết quả thí nghiệm. Thí dụ, có hai kết quả trung bình $\bar{x}_I$ và $\bar{x}_{II}$ của hai kỹ thuật viên khi

phân tích cùng một mẫu đồng nhất. Muốn biết sự sai khác giữa $\bar{x}_I$ và $\bar{x}_{II}$ mang bản chất ngẫu nhiên hay hệ thống, cần phải dùng phương pháp kiểm định thống kê.

Nếu cho rằng $\bar{x}_I$ và $\bar{x}_{II}$ thuộc về cùng một tập hợp tổng quát thì sự sai khác của chúng phải mang bản chất ngẫu nhiên. Một giả thiết thống kê như vậy được gọi là giả thiết H_0 (Null Hypothesis). Ngược lại, nếu cho rằng $\bar{x}_I$ và $\bar{x}_{II}$ không thuộc cùng một tập hợp tổng quát thì sự sai khác giữa chúng phải mang bản chất hệ thống. Giả thiết này được gọi là H_1 . (Alternative Hypothesis) Nếu chấp nhận H_0 có nghĩa là bác bỏ H_1 và ngược lại.

b) Mức ý nghĩa α :

Sự chấp nhận hay bác bỏ một giả thiết thống kê bao giờ cũng phải gắn với một xác suất tin cậy xác định và gắn liền với một xác suất ngờ vực nhất định (trong kiểm định thống kê còn gọi là **mức ý nghĩa**), ký hiệu là α tùy thuộc vào sử dụng xác suất hai phía (two tail) hay một phía (one tail).

c) Chuẩn thống kê Z (Z test) :

Để kiểm định thống kê, cần phải dùng các chuẩn thống kê. Đầu tiên chọn mức ý nghĩa thích hợp, sau đó phải chọn một biến ngẫu nhiên Z thích hợp cho bài toán thống kê. Biến ngẫu nhiên Z có hàm mật độ $\varphi(Z)$ và có sẵn các điểm phân vị $Z_{\bar{p}}$ hay Z_p ghi ở bảng thống kê.

Thí dụ : Z có thể là biến ngẫu nhiên hội tụ như u, t, χ^2 , F... Chọn biến nào thì chuẩn thống kê mang tên biến ấy : chuẩn u, chuẩn t, chuẩn F...

Ngoài ra, nếu chuẩn thống kê căn cứ theo xác suất một phía hay hai phía thì gọi tương ứng là chuẩn thống kê một phía hay hai phía.

Thí dụ : Chuẩn t hai phía, chuẩn F một phía...

Giá trị Z tra bảng thống kê gọi là giá trị lý thuyết, ký hiệu Z_{lt} .

- Khi dùng chuẩn thống kê một phía, chỉ cần tra một trong hai giá trị Z_{lt} , lấy $Z_{lt}(a)$ hoặc lấy $Z_{lt}(b)$.

- Khi dùng chuẩn thống kê hai phía, cần tra hai giá trị Z_{lt} : $Z_{lt}(a)$ và $Z_{lt}(b)$ nếu Z_{lt} là $Z_{\bar{p}}$. Khi đó : $Z_{lt}(a) = Z_{\bar{p}}$ và $Z_{lt}(b) = Z_{1-\bar{p}}$.

Tuy nhiên, nếu Z_{lt} là Z_{dx} thì chỉ cần tra một giá trị Z_{lt} là đủ.

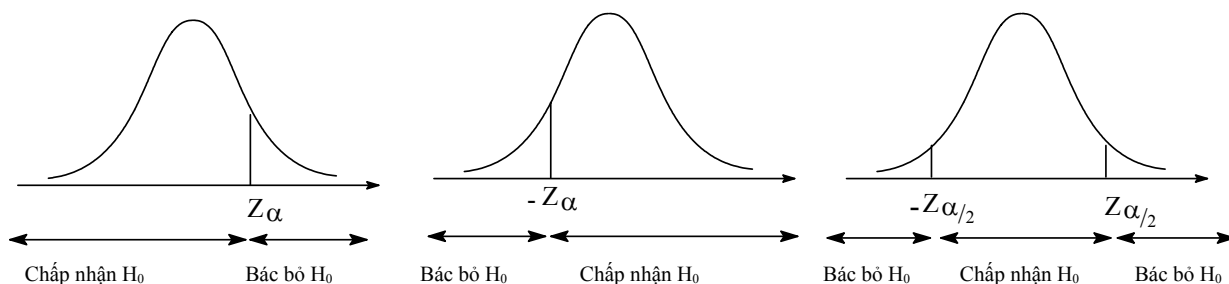
Giá trị Z tính được từ số liệu thực nghiệm (rút ra từ tập hợp mẫu $\{x\}$) gọi là giá trị thực nghiệm và ký hiệu Z_{tn} .

Sau đó, so sánh Z_{lt} với Z_{tn} , và kết luận :

- Giả thiết H_0 theo chuẩn hai phía được chấp nhận khi $Z_{tn} < Z_p$ hoặc Z_{tn} nằm trong khoảng $(Z_{lt}(a), Z_{lt}(b))$

- Giả thiết H_0 theo chuẩn một phía được chấp nhận khi $Z_{tn} > Z_{lt}(a)$ hoặc $Z_{tn} < Z_{lt}(b)$.

- Nếu các điều kiện H_0 không thỏa mãn, có nghĩa là chấp nhận H_1 .



Các loại sai lầm trong kiểm định giả thiết thống kê:

- Sai lầm loại I (Type I Error): Bác bỏ giả thiết H_0 khi giả thiết này đúng ở mức ý nghĩa α nào đó của kiểm định, nghĩa là độ tin cậy của kiểm định là $(1-\alpha)$. Thí dụ: $\alpha = 5\%$ có nghĩa là giả định sai lầm của kiểm định này 5%, vì vậy độ tin cậy là 95%.

- Sai lầm loại II (Type II Error): Ngược lại với sai lầm loại I, Sai lầm loại II là loại sai lầm của việc chấp nhận giả thiết H_0 khi giả thiết này sai ở mức ý nghĩa α nào đó.

Cần phải tuân thủ nguyên tắc:

* Khi bác bỏ H_0 thì chọn $\alpha = 0,01$, tức là $P = 0,99$.

* Khi chấp nhận H_0 thì chọn $\alpha = 0,05$, tức là $P = 0,95$.

* Khi nằm giữa $Z_{1-\alpha/2}$ và $Z_{1-\alpha}$ thì cẩn thận, tốt hơn hết là làm thêm thí nghiệm bổ sung rồi hãy kết luận.

2. Chuẩn Dixon ($Z_{lt} = Q_{p,n}$)

a) Mục đích:

Chuẩn Dixon dùng để loại bỏ số đo có giá trị bất thường trong một tập hợp mẫu dung lượng $3 \leq n \leq 8$.

b) Cách thực hiện:

- Sắp xếp các số đo theo trình tự từ nhỏ đến lớn:

$$x_1 < x_2 < \dots < x_n$$

- Tính R :

$$R = |x_1 - x_n|$$

- Nếu nghi ngờ x_1 :

$$Q_m = \frac{|x_1^* - x_2|}{R}$$

- Nếu nghi ngờ x_n :

$$Q_{tn} = \frac{|x_n^* - x_{n-1}|}{R}$$

- Giá trị Q_{lt} tra bảng $Q_{\bar{P},n}$.

Giả thiết thống kê : H_0 : không nên loại bỏ x_1 hay x_n .

H_1 : loại bỏ x_1 hay x_n .

+ Nếu $Q_{tn} < Q_{lt}$: Chấp nhận H_0

+ Nếu $Q_{tn} > Q_{lt}$: Chấp nhận H_1

Bảng các điểm phân vị $Q_{\bar{P},n}$

n	$\bar{P} = 0,90$	$\bar{P} = 0,95$	$\bar{P} = 0,99$
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

Thí dụ : Có 4 số đo : 8,26 8,28 8,29 và 8,42.

Có nên loại bỏ số đo 8,42 hay không ?

Giải :

Đặt giả thiết thống kê

H_0 : không loại bỏ số đo 8,42

H_1 : Loại bỏ số đo 8,42

Tính:

$$R = |8,26 - 8,42| = 0,16$$

$$Q_{tn} = \frac{|8,42 - 8,29|}{0,16} = 0,81$$

Nếu chọn $\bar{P} = 0,95$; $Q_{0,95;4} = 0,77$

$Q_{tn} > Q_{lt}$: bác bỏ giả thiết H_0 , có thể loại bỏ số đo 8,42. Nhưng theo qui tắc trên, khi bác bỏ H_0 nên chọn $\bar{P} = 0,99$. Khi đó, $Q_{0,99;4} = 0,89 \Rightarrow Q_{tn} < Q_{lt}$.

$\Rightarrow$ không nên loại bỏ giá trị 8,42 vì $Q_{0,95} < Q < Q_{0,99}$.

Theo quy tắc trên thì nên làm thêm thí nghiệm bổ sung.

Giả sử làm thêm thí nghiệm thu được số đo là 8,32 :

$$R = |8,26 - 8,42| = 0,16$$

$$Q_{in} = \frac{|8,42 - 8,32|}{0,16} = 0,625 < Q_{0,95;5} = 0,64$$

Kết luận : Sau khi làm thêm thí nghiệm bổ sung thì số đo 8,42 không bị loại bỏ.

3. Chuẩn τ (tô) ($Z_{lt} = \tau_{p,n}$)

a) Mục đích :

Chuẩn τ được dùng để :

* Loại bỏ các số đo có giá trị bất thường trong một tập hợp mẫu $n \geq 3$. Thường dùng kết hợp :

- Khi $3 \leq n \leq 8$: dùng chuẩn Q.

- Khi $n \geq 8$: dùng chuẩn τ .

* Tìm ra tín hiệu đo, từ đó biết chắc chắn đã vượt tín hiệu nền. Các bài toán về ô nhiễm môi trường rất hay dùng chuẩn τ .

b) Cách thực hiện :

Tìm giá trị $x_{\min}$ hay $x_{\max}$ nghi ngờ trong tập hợp mẫu có giá trị bất thường .

$$+ \text{ Nếu nghi ngờ } x_{\min} : \tau_{tn} = \left| \frac{x_{\min} - \bar{x}}{S \cdot \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \right|$$

+ Nếu nghi ngờ $x_{\max}$:

$$\tau_{tn} = \left| \frac{x_{\max} - \bar{x}}{S \cdot \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \right|$$

+ Đặt giả thiết thống kê :

H_0 : không loại bỏ $x_{\min}$ hoặc $x_{\max}$

H_1 : Loại bỏ $x_{\min}$ hoặc $x_{\max}$

– τ_{lt} : tra bảng, nếu :

+ $\tau_{tn} < \tau_{p,n}$: chấp nhận H_0 là không nên loại bỏ $x_{\min}$ (hoặc $x_{\max}$).

+ $\tau_{tn} > \tau_{p,n}$: chấp nhận H_1 là có thể loại bỏ $x_{\min}$ (hoặc $x_{\max}$).

Muốn loại bỏ số đo tiếp theo thì cần tính lại τ_{tn} với S_{n-1} và $\bar{x}_{n-1}$, sau đó so sánh với $\tau_{p, n-1}$.

Bảng các điểm phân vị $\tau_{p,n}$

n	P = 0,90	P = 0,95	P = 0,99
3	1,41	1,41	1,41
4	1,65	1,69	1,72
5	1,79	1,87	1,96
6	1,89	2,00	2,13
7	1,97	2,09	2,27
8	2,04	2,17	2,37
9	2,10	2,24	2,46
10	2,15	2,29	2,54
11	2,19	2,34	2,61

Nhận xét :

So sánh τ và Q :

– Biến Q không tận dụng hết các số liệu của tập hợp mẫu, mỗi lần kiểm định chỉ dùng 3 giá trị x_1, x_2, x_3 hoặc x_1, x_{n-1}, x_n , vì vậy khi n càng lớn thì chuẩn Q càng trở nên không thích hợp.

– Biến τ tận dụng hết tất cả số liệu của tập hợp mẫu nên chuẩn τ có thể thích hợp cho dung lượng n nhỏ và lớn.

Thí dụ 1 : Lấy thí dụ trong chuẩn Q :

$$n = 4 \quad S = 0,0774 \quad \bar{x} = 8,3125$$

$$\tau_{tn} = \frac{8,42 - 8,3125}{0,07274 \cdot \sqrt{\frac{4-1}{4}}} = 1,706$$

$$\tau_{tn} > \tau_{0,95;4} = 1,69 \text{ và } < \tau_{0,99;4} = 1,72$$

Vậy không nên loại bỏ giá trị $x = 8,42$.

Thí dụ 2 : Một hồ chứa tự nhiên có hàm lượng chất Z ổn định là 11,0 ppm. Hồ có nguy cơ bị ô nhiễm bởi chất Z từ nhà máy kế bên thải ra nên phải kiểm tra định kỳ bằng phương pháp phân tích có $S = S_5 = \pm 0,9\text{ppm}$.

Vậy khi xác định thấy hàm lượng chất Z là bao nhiêu trở lên thì có thể nói hồ bắt đầu bị ô nhiễm bởi Z ? Cho $P = 0,95$.

Giải :

Gọi giá trị hàm lượng phải tìm là $x_{\max}$.

Gọi $\bar{x} = 11,0$ ppm.

$$\tau_{\text{tn}} = \frac{x_{\max} - \bar{x}}{S \cdot \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \Rightarrow x_{\max} = \bar{x} + \tau_{\text{tn}} \cdot S \cdot \sqrt{\frac{n-1}{n}}$$

Cho $\tau_{\text{tn}} = \tau_{0,95;5} = 1,87$ (tra bảng)

$$x_{\max} = 11,0 + 1,87 \cdot 0,9 \cdot \sqrt{\frac{5-1}{5}} = 12,5 \text{ ppm}$$

Vậy khi $x_i > 12,5$ ppm/l thì có thể kết luận là hồ chứa bắt đầu bị ô nhiễm.

Thí dụ 3 : Hiệu suất thu hồi alcaloid từ một nguyên liệu thực vật sau 5 lần xác định là $\bar{x} = 85\%$ với $S = S_5 = \pm 2 \%$. Trong một lần thu hồi khác đã được hiệu suất $x = 92\%$. Phải chăng đã có một biến động đáng kể về nguyên liệu trong lần này ? Cho $P = 0,95$.

$$\tau_{\text{tn}} = \frac{92 - 85}{2 \cdot \sqrt{\frac{4}{5}}} = 3,9$$

$$\tau_{\text{tn}} = \tau_{0,95;5} = 4,96$$

$\tau_{\text{tn}} > \tau_{\text{lt}} \Rightarrow$ Đã có sự biến động đáng kể về nguyên liệu.

4. Các chuẩn χ^2 :

Chuẩn χ^2 , chuẩn Bartlett ($Z_{\text{lt}} = \chi_{p,f}^2$)

a. Mục đích :

- Kiểm định độ chính xác thực tế (của dụng cụ đo lường, của phương pháp phân tích, của tay nghề người phân tích) so với độ chính xác quy định (chuẩn χ^2).
- Kiểm định tính đồng nhất của một dãy phương sai mẫu rút ra từ một tập hợp mẫu đã tuân theo định luật phân bố chuẩn (chuẩn Bartlett).

b. Kiểm định độ chính xác thực tế (chuẩn χ^2 thông thường) :

Độ chính xác quy định là σ đã cho sẵn bởi nhà chế tạo dụng cụ đo lường hoặc phương pháp phân tích đem sử dụng.. Độ chính xác thực tế là S :

$$\chi_{\text{tn}}^2 = f \frac{S^2}{\sigma^2}$$

Dùng chuẩn hai phía với xác suất P và tra bảng χ^2 tìm giá trị $\chi_{\frac{1-P}{2}}^2$ và $\chi_{\frac{1+P}{2}}^2$

+ Nếu $\chi_{\frac{1-P}{2}}^2 < \chi_{\text{tn}}^2 < \chi_{\frac{1+P}{2}}^2$ Kết luận : Độ chính xác thực tế đạt độ chính xác quy định.

+ Nếu $\chi_{\text{tn}}^2 > \chi_{\frac{1+P}{2}}^2$ Kết luận : Độ chính xác thực tế không đạt yêu cầu.

+ Nếu $\chi_{\text{tn}}^2 < \chi_{\frac{1+P}{2}}^2$ Kết luận: Độ chính xác thực tế vượt trội hơn độ chính xác yêu cầu.

Thí dụ : Một cân phân tích có $\sigma = \pm 0,0002$ g. Sau một thời gian sử dụng xác định được $S = S_5 = \pm 0,0008$ g. Vậy chiếc cân này có thể coi là xuống cấp chưa ? Cho $P = 0,98$.

$$\chi_{\text{tn}}^2 = \frac{4.(0,008)^2}{(0,0002)^2} = 72$$

$$\chi_{\frac{1-P}{2}}^2 = \chi_{0,01;4}^2 = 0,30$$

$$\chi_{\frac{1+P}{2}}^2 = \chi_{0,99;4}^2 = 13,3$$

$$\chi_{\text{tn}}^2 = 72 > \chi_{0,99;4}^2 = 13,3$$

Kết luận : Chiếc cân này đã bị xuống cấp “chính xác”, cần sửa chữa lại.

Giả sử : Sau khi sửa chữa, $S_5 = \pm 0,0003$ g.

$$\chi_{\text{tn}}^2 = \frac{4.(0,003)^2}{(0,0002)^2} = 9 < 13,3$$

Kết luận : Độ chính xác cân đã được khôi phục.

c. Kiểm định tính đồng nhất của dãy phương sai mẫu (chuẩn χ^2 theo Bartlett)

Giả sử có k phương sai mẫu S_j^2 đánh số $f_j = 1, 2, \dots, k$ với $f_j = n_j - 1$.

+ Tính phương sai tái hiện S_{th}^2 (còn gọi là phương sai mẫu có trọng số ký hiệu: $S_{n,k}^2$) :

$$S_{\text{th}}^2 = \frac{\sum f_j . S_j^2}{\sum f_j} \quad (f_{\text{th}} = \sum f_j = \sum n_j - k)$$

$$f_{\text{th}} . S_{\text{th}}^2 = \sum f_j . S_j^2$$

Đặt $B = 2,303(f_{\text{th}} . \log S_{\text{th}}^2 - \sum f_j . \log S_j^2)$

$$C = 1 + \frac{1}{3(k-1)} \left(\sum \frac{1}{f_j} - \frac{1}{f_{\text{th}}} \right)$$

Theo Bartlett, biến ngẫu nhiên B/C đối với dãy phương sai đồng nhất sẽ tuân theo định luật χ^2 với bậc số tự do $f = k - 1$ nếu tất cả $f_j > 2$.

Theo Bartlett :

$$\chi_{\text{tn}}^2 = \frac{B}{C}$$

χ_{lt}^2 : tra bảng $\chi_{p,f}^2$ với $f = k - 1$.

+ Nếu $\chi_{tn}^2 < \chi_{lt}^2$: dãy phương sai mẫu S_j^2 thống nhất. Nghĩa là các phương sai mẫu S_j^2 cùng một phương sai tổng quát.

+ Nếu $\chi_{tn}^2 > \chi_{lt}^2$: dãy phương sai không đồng nhất. Nghĩa là các dãy phương sai S_j^2 thuộc về hai hoặc nhiều phương sai tổng quát khác nhau.

* Bartlett không cho biết trong đó bao gồm mấy nhóm phương sai đồng nhất.

⇒ Chuẩn Bartlett là một công cụ quan trọng của phép phân tích phương sai.

Chú ý :

Vì C luôn luôn > 1 , để kiểm định nhanh :

Đầu tiên tính B và so sánh với $\chi_{p,f}^2$:

- Nếu $B < \chi_{p,f}^2$: không cần tính C.

- Nếu $B > \chi_{p,f}^2$: tính thêm C, làm như trên.

Thí dụ : Khi xác định % C trong 4 mẫu thép khác nhau bằng cách đo thể tích khí CO_2 , ta thu được các độ lệch chuẩn mẫu khác nhau. Hãy kiểm định tính đồng nhất của các phương sai mẫu, biện luận về ảnh hưởng của các thành phần trong thép đến độ chính xác của phép xác định % C.

j	$\bar{x}_j$ (%)	S_j (%)	f_j	Loại thép
1	1,03	0,005	24	Có pha 14% Cr
2	1,23	0,007	32	Có pha thêm 1,2% Si và 1,2% Cr
3	1,30	0,010	28	Loại thép Ferro mangan
4	1,38	0,008	32	Loại thép không pha thêm

Giải :

Đặt $S_i = 1000S_j$ (kết quả không thay đổi)

i	S_i	S_i^2	f_j	$f_j \cdot S_i^2$	$\log S_i^2$	$f_j \cdot \log S_i^2$
1	5	25	24	600	1,3979	33,5496
2	7	49	32	1.568	1,6802	54,0864
3	8	100	28	2.800	2,0000	56,0000
4	10	64	32	2.048	1,0062	57,7984

Σ 116 7016 201,4344

$$S_{th}^2 = \frac{7016}{116} = 60,48$$

$$\log S_{th}^2 = 1,7816$$

$$f_{th} \cdot \log S_{th}^2 = 116 \times 1,7816 = 206,6656$$

$$B = 2,303(f_{th} \cdot \log S_{th}^2 - \sum f_j \cdot \log S_i^2) \\ = 2,303(206,6656 - 201,4344) = 12,0475$$

$$\chi_{lt}^2 = \chi_{0,99;3}^2 = 11,3$$

So sánh : $B > \chi_{lt}^2$

Tính thêm :

$$C = 1 + \frac{1}{3(k-1)} \left(\sum \frac{1}{f_j} - \frac{1}{f_{th}} \right) \\ = 1 + \frac{1}{3(4-1)} \left(\frac{1}{24} + \frac{1}{32} + \frac{1}{28} + \frac{1}{32} - \frac{1}{116} \right) = 1,0146 \\ \chi_{tn}^2 = \frac{B}{C} = \frac{12,0475}{1,0146} = 11,8740 \approx 11,87$$

Kết luận : Vì $\chi_{tn}^2 = 11,87 > \chi_{0,99}^2 = 11,3$ nên các phương sai mẫu S_i^2 là không đồng nhất.

Phỏng đoán : Có lẽ tính không đồng nhất do $S_3 = 0,010$ lớn nhất trong dãy này. Ta loại bỏ và tính lại χ_{tn}^2 . Kết quả thu được $\chi_{tn}^2 = 5,63$ và $\chi_{lt}^2 = \chi_{0,95;2}^2 = 5,99$.

Vậy các phương sai còn lại là đồng nhất.

⇒ Phương pháp xác định % C trong mẫu thép Ferro mangan có độ chính xác kém hơn so với các mẫu thép còn lại.

5. Chuẩn Fisher. ($Z_{tt} = F_{\bar{P}, f_I, f_{II}}$)

a) Mục đích :

Chuẩn Fisher dùng để kiểm định tính đồng nhất của hai phương sai mẫu S_I^2 và S_{II}^2 rút ra từ hai tập hợp mẫu $\{x_I\}$ và $\{x_{II}\}$.

Điều kiện : Các tập hợp này tuân theo định luật phân bố chuẩn.

b) Cách thực hiện :

Trong hai phương sai đem kiểm định $S_I^2 > S_{II}^2$.

$$F_{tn} = \frac{S_I^2}{S_{II}^2} \quad (\text{luôn luôn lớn hơn } 1)$$

So sánh F_{tn} với $F_{lt} = F_{\bar{P}, f_I, f_{II}}$:

–Nếu $F_{tn} < F_{\bar{p}, f_1, f_{II}}$ thì hai phương sai là đồng nhất

–Nếu $F_{tn} > F_{\bar{p}, f_1, f_{II}}$ thì hai phương sai không đồng nhất.

Chuẩn F là công cụ quan trọng của phép giải tích phương sai.

6. Chuẩn Cochran . ($Z_{lt} = G_{P,f,n}$)

a) Mục đích :

Chuẩn Cochran dùng để kiểm định trong dãy phương sai mẫu S_j^2 có cùng dung lượng

$n_j = n$, phương sai lớn nhất $S_{\max}^2$ có đồng nhất với các phương sai còn lại không.

b) Cách thực hiện :

Giả sử có k phương sai mẫu S_j^2 dung lượng n bằng nhau và đánh số $j = 1, 2, \dots, k$, $S_{\max}^2$ là phương sai lớn nhất

- Tính G_{tn} theo công thức :

$$G_{tn} = \frac{S_{\max}^2}{\sum S_j^2}$$

- Tra bảng giá trị G_{lt} trong bảng Điểm phân vị $G_{p,f,n}$ với $f = k - 1$.

- So sánh giá trị G_{tn} với giá trị G_{lt} :

- Nếu $G_{tn} < G_{lt}$: $S_{\max}^2$ sai biệt không đáng kể so với các phương sai còn lại; dãy phương sai S_j^2 là đồng nhất.

- Nếu $G_{tn} > G_{lt}$: $S_{\max}^2$ có sai số hệ thống với các phương sai còn lại.

$\Rightarrow$ Loại $S_{\max}^2$ vừa xem xét và có thể thử tiếp với $S_{\max}^2$ thứ hai trong dãy phương sai cho đến khi thu được dãy phương sai đồng nhất.

Lưu ý : Khi thử với $S_{\max}^2$ thứ hai , so sánh G_{tn2} với $G_{p,f,n}$, trong đó $f = k - 2$.

Thí dụ : Phép xác định % Cl⁻ trong 4 mẫu khác nhau cho kết quả sau :

1) 11,28	11,30	11,31
2) 11,26	14,32	14,27
3) 18,60	18,72	18,62
4) 16,45	16,42	16,50

Hãy tính **độ lệch chuẩn có trọng số** $S_{n,k}$ của phép xác định này. Cho $P = 0,95$.
(Lưu ý : Cần phải kiểm định tính đồng nhất của các phương sai trước khi tính $S_{n,k}$).

Giải :

Kiểm định tính đồng nhất của các phương sai mẫu theo chuẩn Cochran :

$$S_1^2 = 0,0002333 \quad S_2^2 = 3,071033$$

$$S_3^2 = 0,004133 \quad S_4^2 = 0,001633$$

$$S_{\max}^2 = S_2^2$$

$$G_{\text{tn}} = \frac{S_{\max}^2}{\sum S_j^2} = \frac{3,071033}{3,077032} = 0,5877$$

$$G_{\text{lt}} = G_{0,95;3;3} = 0,7977 > G_{\text{tn}} = 0,5877.$$

⇒ Các phương sai mẫu là không đồng nhất.

⇒ Loại bỏ S_2^2 ra khỏi dãy phương sai trên .Xem xét 3 phương sai còn lại.

⇒ 3 phương sai còn lại đồng nhất với nhau

$$S_{n,k}^2 = \frac{\sum f_j \cdot S_j^2}{f_{n,k}} = \frac{2,00599}{9-3} = 0,001966 \quad \text{với } f_{n,k} = \sum n_j - k$$

$$\Rightarrow S_{n,k} = 0,0443$$

$$S_{n,k} \approx 0,04\%$$

7. Chuẩn Student (t-Test):

a) Mục đích :

- Kiểm định sự sai khác giữa hai giá trị trung bình $\bar{x}_I$ và $\bar{x}_{II}$ trong điều kiện S_I^2 và S_{II}^2 (sau khi đã kiểm định bằng chuẩn F) ⇒ Sai số mang tính ngẫu nhiên hoặc hệ thống.

- Tính toán giới hạn tin cậy - đánh giá kết quả phân tích.

b) Cách thực hiện :

* **Kiểm định hai giá trị trung bình :**

– Tính t_{tn} theo công thức :

$$t_{\text{tn}} = \frac{|\bar{x}_I - \bar{x}_{II}|}{\sqrt{(n_I - 1)S_I^2 + (n_{II} - 1)S_{II}^2}} \cdot \sqrt{\frac{n_I n_{II} (n_I + n_{II} - 2)}{n_I + n_{II}}}$$

* Nếu $n_I = n_{II} = n$ thì :

$$t_{\text{tn}} = \frac{|\bar{x}_I - \bar{x}_{II}|}{\sqrt{S_I^2 + S_{II}^2}} \sqrt{n}$$

- Tra $t_{\text{lt}} = t_{p,f}$ trong bảng điểm phân vị (với $f = n_{II} + n_{II} - 2$)

- So sánh t_{tn} và t_{lt} :

- Nếu $t_{tn} < t_{lt}$: Sự sai khác giữa hai giá trị trung bình mang tính ngẫu nhiên.
- Nếu $t_{tn} > t_{lt}$: Sự sai khác giữa hai giá trị trung bình mang tính hệ thống.

Chú ý : Nếu có giá trị x_d nên so sánh với x_d để biết giá trị nào đúng hơn.

Thí dụ : Hàm lượng % N tìm thấy trong các mẫu phân tích bởi hai nhóm sản xuất cho kết quả sau : $\bar{x}_I = 9,36$ với $S_I = \pm 0,09$ và $\bar{x}_{II} = 9,57$ với $S_{II} = \pm 0,034$, $n_I = n_{II} = 4$.
Hãy so sánh hai kết quả trung bình ? ($P = 0,95$)

Giải :

Kiểm định tính đồng nhất giữa hai phương sai :

$$F_{tn} = \frac{0,09^2}{0,034^2} = 7,0$$

$$F_{lt} = F_{0,95;3;3} = 9,28 \Rightarrow F_{tn} < F_{lt} : \text{Hai phương sai đồng nhất.}$$

Áp dụng chuẩn t so sánh hai giá trị trung bình :

$$t_{tn} = \frac{|9,36 - 9,57|}{\sqrt{0,09^2 + 0,034^2}} \cdot \sqrt{4} = 4,36$$

$$t_{lt} = t_{0,95;6} = 2,45 \quad t_{0,99;6} = 3,71$$

$\Rightarrow$ Hai giá trị trung bình sai khác rất đáng kể.

*** Tính giới hạn tin cậy :**

$$t_{p,f} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \cdot \sqrt{n} \quad (\text{với } f = n - 1)$$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}} \quad \text{hay GHTC } (\mu) = \bar{x} \pm \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}}$$

Thí dụ 1 : Kết quả phân tích nguyên tố X là 53,2; 53,6; 4,9; 52,3; 53,6; 53,1 mg. Vậy phương pháp phân tích có mắc sai số hệ thống không nếu giá trị thực của X là 56,3 mg ? ($P = 0,95$)

Giải :

- Kiểm tra số đo có giá trị bất thường trong dãy số liệu thu được theo chuẩn Q : không loại giá trị nào.

- Tính : $\bar{x} = 53,45$.

- Tính : $S = 0,85$.

- Tính : $t_{tn} = 8,2$.

Tra bảng : $t_{lt} = t_{0,95;5} = 2,57$

$\Rightarrow t_{tn} > t_{lt}$: Phương pháp mắc sai số hệ thống.

Thí dụ 2 : Sau 5 lần phân tích Al_2O_3 , thu được các kết quả (%) : 2,25; 2,19; 2,11; 2,38; 2,32. Vậy hàm lượng của Al_2O_3 bằng bao nhiêu, với $P = 0,95$?

Giải :

- Kiểm tra chuẩn Q : không bỏ giá trị nào.

- Tính : $\bar{x} = 2,25$.

- Tính : $S = 0,11$.

- Tra bảng : $t_{lt} = t_{0,95;4} = 2,78$.

$$\pm \frac{t_{0,95;4} \cdot S}{\sqrt{5}} = \pm 0,14$$

Hàm lượng thực của Al_2O_3 :

$$\mu = (2,25 \pm 0,14) \%$$

Nghĩa là μ ở trong khoảng 2,11 - 2,39 %.

*** So sánh giá trị $\bar{x}$ với giá trị thật μ (biết trước)**

$$\text{Tính } t_{tn} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \cdot \sqrt{n}$$

Nếu $t_{tn} < t_{lt}$: $\bar{x} \# \mu$ (sự khác biệt giữa 2 giá trị là ngẫu nhiên)

$t_{tn} > t_{lt}$: $\bar{x} \neq \mu$ (có thể do sai số hệ thống nào đó)

Thí dụ : Một mẫu chứa $49,06 \pm 0,02\%$ chất X .Hai phương pháp phân tích cho các giá trị đo:

PPA : 49,01 ; 49,21 ; 49,08

PPB : 49,40 ; 49,44 ; 49,42

Tính $\bar{x}$, GHTC và đánh giá 2 kết quả đó ($P = 0,95$)

Giải :

- Kiểm tra các giá trị bằng chuẩn Q: không bỏ giá trị nào

- $\bar{x}_A = 49,10\%$ $S_A = 0,10$

- $\bar{x}_B = 49,42\%$ $S_B = 0,02$

*** So sánh $\bar{x}$ và μ**

$$t_{tnA} = \frac{|49,06 - 49,10|}{0,10} \sqrt{3} = 0,69 < t_{0,95;2} = 4,3$$

$\bar{x}_A \# \mu$: sự khác biệt chỉ do sai số ngẫu nhiên

$$t_{tnB} = \frac{|49,06 - 49,42|}{0,02} \sqrt{3} = 31 > t_{0,95;2} = 4,3$$

$\bar{x}_B \neq \mu$: sự khác biệt do sai số hệ thống

* So sánh về độ đúng:

$$t_{tn} = \frac{|49,10 - 49,42|}{\sqrt{0,1^2 + 0,02^2}} \cdot \sqrt{3} = 5,43 > t_{0,95;4} = 2,78$$

$\Rightarrow$ Hai giá trị trung bình có sự sai khác đáng kể (sai số hệ thống)

* So sánh độ lặp lại:

$$F_{tn} = \frac{S_A^2}{S_B^2} = \frac{0,10^2}{0,02^2} = 25 > F_{0,95;2;2} = 19$$

$\Rightarrow$ Độ lặp lại của hai thí nghiệm cũng sai khác nhau một cách hệ thống.

* Tính giới hạn tin cậy:

$$\frac{t_{0,95;2} \cdot S_A}{\sqrt{n}} = 0,25$$

$$\frac{t_{0,95;2} \cdot S_B}{\sqrt{n}} = 0,05$$

$$\mu_A = (49,10 \pm 0,25)\% \Rightarrow \mu \text{ nằm ở trong khoảng tin cậy}$$

$$\mu_B = (49,42 \pm 0,05)\% \Rightarrow \mu \text{ nằm ở ngoài khoảng tin cậy}$$

8. Chuẩn Gauss ($Z_{lt} = U_p$)

a) Mục đích :

Chuẩn Gauss được dùng để kiểm định sự sai khác giữa hai giá trị trung bình $\bar{x}_I$ và $\bar{x}_{II}$ có cùng phương sai tổng quát σ^2

b) Cách thực hiện đối với biến ngẫu nhiên x tuân theo hàm phân bố chuẩn :

- Tính U_{tn} theo công thức :

$$U_{tn} = \frac{|\bar{x}_I - \bar{x}_{II}|}{\sigma} \sqrt{\frac{n_I \cdot n_{II}}{n_I + n_{II}}}$$

* Nếu $n_I = n_{II} = n$:

$$U_{tn} = \frac{|\bar{x}_I - \bar{x}_{II}|}{\sigma} \sqrt{\frac{n}{2}}$$

- Tra bảng $U_{lt} = U_p$.

Vài giá trị đáng nhớ :

$$U_{0,90} = 1,64 \quad (P = 0,90)$$

$$U_{0,95} = 1,96 \quad (P = 0,9)$$

$$U_{0,99} = 2,52 \quad (P = 0,99)$$

- So sánh U_{tn} và U_{lt} .

Thí dụ : Đem phân tích hai mẫu kiếng, thu được kết quả :

	Mẫu A	Mẫu B	σ của phương pháp phân tích
As	1290 ppm	1090 ppm	95 ppm
Ce	0,45	0,6	0,17
La	3,93	3,61	0,09
Sb	2,7	1,5	1,5
Th	0,61	0,81	0,08

Có thể coi hai mẫu kiếng này thuộc cùng một loại không ? Cho $P = 0,95$.

Giải :

– Tính U_{tn} của các nguyên tố theo công thức :

$$u_{tn} = \frac{|x_A - x_B|}{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{1}{2}}$$

	As	Ce	La*	Sb	Th
U_{tn}	1,49	0,62	2,51	0,57	1,77

- Tra bảng $U_{lt} = U_{0,95} = 1,96$.

$\Rightarrow$ Vì U_{tn} của La lớn hơn rõ rệt U_{lt} nên hai mẫu kiếng này không cùng một loại.

9. Chuẩn Duncan. ($Z_{lt} = q_{P,R,f_{th}}$)

a) Mục đích :

Chuẩn Duncan được dùng để kiểm định sự sai khác giữa một giá trị trung bình với lần lượt các giá trị trung bình còn lại, trên cơ sở đó thiết lập sự sai khác hệ thống và ngẫu nhiên giữa các giá trị trung bình và đánh giá tác dụng ảnh hưởng của các yếu tố gây ra sự khác biệt của giá trị trung bình.

Điều kiện để thực hiện kiểm định Duncan :

- Phải đoan chắc rằng các phương sai mẫu là đồng nhất (kiểm định chuẩn Bartlett).
- Phương sai tái hiện và phương sai đối sánh là không đồng nhất (kiểm định bằng chuẩn Fisher).

Chú ý : Kiểm định chuẩn Bartlett và Fisher được thực hiện trước khi kiểm định chuẩn Duncan.

b) Cách thực hiện :

Giả sử có k mẫu đánh số $i = 1, 2, 3, \dots, k$, mỗi mẫu i được tiến hành n_i thí nghiệm song song, từ đó tính được giá trị trung bình $\bar{x}_i$ và S_i^2 .

* **Kiểm định tính đồng nhất của S_i^2 theo Bartlett :**

$$\chi_{\text{tn}}^2 = \frac{B}{C}$$

Kiểm nghiệm : $\chi_{\text{tn}}^2 < \chi_{\text{lt}}^2 = \chi_{\text{p},f}^2$ (với $f = k - 1$)

*** Kiểm chứng tính không đồng nhất giữa S_{th}^2 và S_{ds}^2 theo chuẩn Fisher :**

$$S_{\text{th}}^2 = \frac{\sum f_i S_i}{\sum f_i} \quad \text{với } f_i = n_i - 1 ; f_{\text{th}} = \sum f_i$$

$$S_{\text{ds}}^2 = \frac{1}{k-1} \sum n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})$$

$$\text{với } : \bar{\bar{x}} = \frac{\sum n_i \bar{x}_i}{\sum n_i} = \frac{1}{N} \sum n_i \bar{x}_i$$

$$\Rightarrow S_{\text{ds}}^2 = \frac{1}{k-1} \left[\sum_{i=1}^k n_i \bar{x}_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum n_i \bar{x}_i \right)^2 \right]$$

$$f_{\text{ds}} = k - 1$$

* Phương sai đối sánh S_{ds}^2 phản ánh sự sai khác các giá trị trung bình và luôn luôn lớn hơn S_{th}^2 .

- $F_{\text{th}} = \frac{S_{\text{ds}}^2}{S_{\text{th}}^2}$.

- Tra $F_{\text{lt}} = F_{\text{p},f_{\text{ds}},f_{\text{th}}}$ với : $f_{\text{ds}} = k - 1$

$$f_{\text{th}} = \sum f_i$$

- So sánh F_{tn} và F_{lt} :

- Nếu $F_{\text{tn}} > F_{\text{lt}}$: Giữa các giá trị trung bình có sự sai số hệ thống, tiến hành kiểm định bằng chuẩn Duncan để phát hiện so sánh hệ thống này.

- Nếu $F_{\text{tn}} < F_{\text{lt}}$: Không có sai số hệ thống giữa các giá trị trung bình..

*** Kiểm định theo chuẩn Duncan :**

- Tìm q_{tn} và q_{lt} :

- * Tìm q_{tn} :

- Xếp lại $\bar{x}_i$ theo thứ tự từ lớn đến nhỏ và đánh số bậc $r = 1, 2, 3, \dots, k$.

Giả sử cần so sánh $\bar{x}'_i$ và $\bar{x}''_i$, với $\bar{x}'_i > \bar{x}''_i$.

Tìm số bậc r' và r'' tương ứng $r' < r''$.

R là số bậc tương đối giữa $\bar{x}'_i$ và $\bar{x}''_i$:

$$R = r'' - r' + 1$$

- Giá trị bậc R và f_{th} dùng để tính q_{lt} trong bảng Duncan.

* Tính q_{tn} :

$$q_{tn} = \frac{|\bar{x}_i' - \bar{x}_i''|}{S_{th}} \cdot \sqrt{\frac{2n_i' \cdot n_i''}{n_i' + n_i''}}$$

* So sánh q_{tn} và q_{lt} :

- Nếu $q_{tn} < q_{0,95;R;f_{th}}$: sự sai khác giữa $\bar{x}_i'$ và $\bar{x}_i''$ không mang tính hệ thống

$$\text{Ghi: } \bar{x}_i' \approx \bar{x}_i''$$

- Nếu $q_{tn} > q_{0,95;R;f_{th}}$: sự sai khác giữa $\bar{x}_i'$ và $\bar{x}_i''$ mang tính hệ thống đáng kể.

$$\text{Ghi: } \bar{x}_i' > \bar{x}_i''$$

- Nếu $q_{tn} > q_{0,99;R;f_{th}}$: sự sai khác giữa $\bar{x}_i'$ và $\bar{x}_i''$ mang tính hệ thống rất đáng kể.

$$\text{Ghi: } \bar{x}_i' \gg \bar{x}_i''$$

Thí dụ : Để chế tạo mẫu chuẩn dùng cho phương pháp phân tích bằng phổ phát xạ nguyên tử, người ta chọn một tấm sắt đồng nhất rồi lần lượt cưa thành các miếng nhỏ cỡ 3x3 cm². Để kiểm tra tính đồng nhất của mỗi miếng, người ta đã tiến hành xác định % Cr 4 lần. Cứ 5 miếng thì chọn miếng thứ năm để làm mẫu phân tích. Chọn được 6 mẫu như vậy, riêng mẫu thứ hai thì chỉ phân tích 3 lần vì sắt bị rỉ, phải loại bỏ.

Hãy kiểm tra tính đồng nhất của các mẫu chuẩn căn cứ theo bảng số liệu sau (xếp lần lượt theo chiều dài của tấm sắt) :

$\begin{matrix} i \\ n_i \end{matrix}$	1	2	3	4	5	6
1	1,42		1,38	1,37	1,38	1,32
2	1,42	1,42	1,41	1,34	1,36	1,33
3	1,41	1,39	1,41	1,38	1,37	1,34
4	1,44	1,41	1,42	1,34	1,37	1,32
$\bar{x}_i$	1,423	1,407	1,405	1,358	1,370	1,328

Giải :

Đặt $X = 100x - 140$: chuyển thành bảng :

$\begin{matrix} i \\ n_i \end{matrix}$	1	2	3	4	5	6
1	+ 2		- 2	- 3	- 2	- 8
2	+ 2	+ 2	+ 1	- 6	- 3	- 7
3	+ 1	- 1	+ 1	- 2	- 4	- 6
4	+ 4	+ 1	+ 2	- 6	- 3	- 8
ΣX	+ 9	+ 2	+ 2	- 17	- 12	- 29
$\Sigma \Sigma X$	- 45					
S_i^2	1,583	2,333	3,000	4,25	0,667	0,917
$\bar{X}_i$	+ 2,25	+ 0,667	+ 0,50	- 4,25	- 3,0	- 7,25

* Kiểm định tính đồng nhất của S_i^2 theo chuẩn Bartlet :

Lập bảng sau :

I	S_i^2	f_i	$f_i \cdot S_i^2$	$\log S_i^2$	$f_i \cdot \log S_i^2$
1	1,583	3	4,749	0,19948	0,59844
2	2,333	2	4,666	0,36791	0,73583
3	3,000	3	9,000	0,47712	1,43136
4	4,25	3	12,75	0,62839	1,88517
5	0,667	3	2,001	- 0,17587	- 0,52797
6	0,917	3	2,751	- 0,03763	- 0,11289
Σ		17	35,917		4,01001

Tính :

$$S_{th}^2 = \frac{\sum f_i \cdot S_i^2}{\sum f_i} = \frac{35,917}{17} = 2,1128 \quad (f_{th} = \sum f_j = 17)$$

$$\log S_{th}^2 = 0,3248$$

$$f_{th} \cdot \log S_{th}^2 = 5,52247$$

$$B = 2,303(f_{th} \cdot \log S_{th}^2 - \sum f_i \cdot \log S_i^2)$$

$$= 2,303(5,52247 - 4,01001) = 3,438$$

$$\chi_{lt}^2 = \chi_{0,95;5}^2 = 11,1 > 3,483 = \chi_{tn}^2$$

Vậy các phương sai là đồng nhất.

* Kiểm định tính không đồng nhất giữa phương sai theo chuẩn Fisher :

$$S_{th}^2 = 2,1128 \quad f_{th} = 17$$

$$S_{ds}^2 = \frac{1}{k-1} \left[\sum n_i \bar{x}_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum n_i \bar{x}_i \right)^2 \right]$$

$$= \frac{1}{6-1} \left(\frac{9^2}{4} + \frac{2^2}{3} + \frac{2^2}{4} + \frac{17^2}{4} + \frac{12^2}{4} + \frac{29^2}{4} - \frac{45^2}{23} \right)$$

$$S_{th}^2 = 50,60 \quad f_{as} = 6 - 1 = 5$$

$$F_{tn} = \frac{S_{ds}^2}{S_{th}^2} = \frac{50,60}{2,1128} = 23,95$$

$$F_{lt} = F_{0,95;5;17} = 2,81 \quad F_{0,99;5;17} = 4,34$$

Vậy các phương sai là không đồng nhất vì : $F_{tn} > F_{lt}$

* Kiểm định theo chuẩn Duncan :

Sắp xếp lại các giá trị trung bình từ lớn đến nhỏ, ta được bảng như sau :

r	1	2	3	4	5	6
$\bar{X}_i$	+ 2,25	+ 0,667	+ 0,50	- 3,0	- 4,25	- 7,25
i	1	2	3	4	5	6
n_i	4	3	4	4	4	4

$$S_{th} = \sqrt{2,11} = 1,453$$

Tính :

- So sánh hai giá trị $\bar{x}'_i = + 2,25$ và $\bar{x}''_i = + 0,667$:

$$q_{tn} = \frac{2,25 - 0,667}{1,453} \cdot \sqrt{\frac{2.4.3}{4+3}} = 2,021 \quad (R = r'' - r' + 1 = 2 - 1 + 1 = 2)$$

- So sánh hai giá trị $\bar{x}'_i = 2,25$ và $\bar{x}''_i = + 0,50$:

$$q_{tn} = \frac{2,25 - 0,50}{1,453} \cdot \sqrt{\frac{2.4.4}{4+4}} = 2,41 \quad (R = 3)$$

Lập bảng :

$\bar{x}_i'$	$\bar{x}_i''$	R	q_{tn}	$q_{0,95;R;17}$	$q_{0,99;R;17}$	Kết luận
+ 2,25	+ 0,667	2	2,021	2,98	4,10	$\approx$
	+ 0,50	3	2,41	3,13	4,30	$\approx$
	- 3,00	4	7,24	3,22	4,41	$>>$
	- 4,25	5	8,97	3,28	4,50	$>>$
	-7,25	6	13,10	3,33	4,56	$>>$
+ 0,667	+ 0,50	2	0,21	2,98	4,10	$\approx$
	- 3,00	3	4,68	3,13	4,30	$>>$
	- 4,25	4	6,28	3,22	4,41	$>>$
	-7,25	5	10,10	3,28	4,50	$>>$
+ 0,50	- 3,00	2	4,83	2,98	4,10	$>>$
	- 4,25	3	6,55	3,13	4,30	$>>$
	-7,25	4	10,69	3,22	4,50	$>>$
- 3,00	- 4,25	2	1,72	2,98	4,10	$\approx$
	-7,25	3	5,86	3,13	4,30	$>>$
- 4,25	-7,25	2	4,14	2,98	4,10	$>>$

Phương pháp lập bảng này của Doerffel tuy khái quát nhưng không tiện cho việc biện luận kết quả. Giáo sư Cù Thành Long đề nghị một phương pháp khác :

Nguyên tắc :

Việc so sánh giá trị trung bình cùng một lúc giống như việc phân hạng nhiều đội bóng đá trong cách thi đấu vòng tròn. Trong trận hòa $\approx$, mỗi đội được 1 điểm; trong trận thắng ($>$ hoặc $>>$), đội thắng được 2 điểm, đội thua 0 điểm. Số lần thắng đậm (tương ứng " $>>$ ") được ghi dưới dạng chỉ số dưới bên phải của điểm tổng kết.

Giá trị trung bình càng lớn thì có điểm tổng kết càng cao.

Các giá trị trung bình được coi là hoàn toàn tương đương nhau khi có cùng điểm tổng kết và cùng chỉ số.

i	1	2	3	4	5	6
$\bar{x}_i$ (% Cr)	1,423	1,407	1,405	1,358	1,370	1,328
Điểm tổng kết	8_3	8_3	8_3	3_1	3_1	0

Từ bảng trên, có thể kết luận :

Hàm lượng % Cr ở những phần đầu của tấm sắt (3 mẫu đầu tiên) là hoàn toàn đồng nhất nhau và có thể dùng làm mẫu chuẩn. Đọc theo chiều dài của tấm sắt, kể từ mẫu số 4, hàm lượng % Cr càng trở nên kém đồng nhất. Do đó không nên dùng để làm mẫu chuẩn.

CÂU HỎI ÔN TẬP

- 1- Phân biệt sai số ngẫu nhiên và sai số hệ thống. Cho biết cách loại trừ hoặc làm giảm các sai số trên trong thực nghiệm hóa học.
- 2- Cách loại bỏ các số liệu bất thường thu được trong thực nghiệm hóa học.
- 3- So sánh và phân biệt mục đích sử dụng của các chuẩn thống kê: Bartlett, Fisher, Duncan, Cochran, Student.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1- Doerffel – Thống kê trong hóa học phân tích – NXB ĐH&THCN – 1983
- 2- Cù Thành Long – Giáo trình “xử lý thống kê trong thực nghiệm hóa học” – ĐH Tổng hợp TP HCM 1991
- 3- Đặng Hùng Thắng – Thống kê và ứng dụng – NXB GD – 1999

Chương 2: PHÂN TÍCH PHƯƠNG SAI

I. KHÁI QUÁT VỀ PHÂN TÍCH PHƯƠNG SAI (ANALYSIS OF VARIANCE)

1. Mục đích và ý nghĩa:

Cần phân biệt hai loại yếu tố ảnh hưởng đến giá trị của một số đo thực nghiệm : yếu tố cơ bản và yếu tố ngẫu nhiên.

- **Yếu tố cơ bản** : Bao gồm một nhóm các điều kiện cơ bản của thí nghiệm. Mỗi điều kiện được coi là một yếu tố cơ bản. Trong thí nghiệm Hóa học, yếu tố cơ bản thường là yếu tố làm dịch chuyển cân bằng hóa học hoặc làm thay đổi vận tốc phản ứng. Thí dụ : nhiệt độ, áp suất, nồng độ các chất xúc tác, nồng độ tác chất... là các yếu tố cơ bản. Mỗi điều kiện cụ thể của thí nghiệm gọi là mức cố định của yếu tố cơ bản. Chẳng hạn, ảnh hưởng của pH được khảo sát ở 3 mức cố định là $\text{pH} = 2$, $\text{pH} = 3$, $\text{pH} = 4$.

Khi lập kế hoạch thí nghiệm, với khoảng mức cố định đã chọn thì yếu tố cơ bản có thể gây ra sự thay đổi có tính hệ thống của giá trị trung bình. Nếu xét về mặt sai số thì yếu tố cơ bản là yếu tố có khả năng gây ra sai số hệ thống của phép đo.

Khi có nhiều phòng thí nghiệm cùng tham gia phân tích một mẫu đồng nhất bằng một quy trình phân tích giống hệt nhau, thường xảy ra có sự khác biệt hệ thống giữa các giá trị trung bình thu được bởi mỗi phòng thí nghiệm. Tình huống này rất hay gặp trong thực tế kiểm nghiệm. Khi đó người ta chấp nhận một yếu tố cơ bản đặc biệt gọi là “yếu tố phòng thí nghiệm” với số mức cố định bằng đúng bằng số phòng thí nghiệm tham gia.

- **Yếu tố ngẫu nhiên** : Thể hiện khi lặp lại thí nghiệm với các điều kiện cơ bản không hề thay đổi, thu được những giá trị đo khác nhau. Đây là sai số ngẫu nhiên “thuần túy” của thí nghiệm. Để ước lượng sai số ngẫu nhiên này với mỗi mức cố định của yếu tố cơ bản cần phải tiến hành một số thí nghiệm song song.

⇒ Mỗi giá trị đo chứa đựng ảnh hưởng đồng thời của yếu tố cơ bản và yếu tố ngẫu nhiên.

Mục đích của phân tích phương sai là tách biệt và so sánh từng loại yếu tố đến giá trị đo: ảnh hưởng giữa các yếu tố cơ bản với nhau, giữa các yếu tố cơ bản với các yếu tố ngẫu nhiên. Hơn nữa, phân tích phương sai còn cho phép phát hiện một loạt ảnh hưởng đặc biệt chỉ thể hiện khi có mặt đồng thời hai hay nhiều yếu tố cơ bản.

Phân tích phương sai được sử dụng rộng rãi trong Hóa phân tích để phát hiện và đánh giá vai trò của nguồn sai số khác nhau. Trong Hóa học nói chung, phân tích phương sai là một công cụ để tìm ra các điều kiện tối ưu hóa trong hoạch định thí nghiệm.

Tùy theo số yếu tố cơ bản dự định đem khảo cứu, phân tích phương sai một yếu tố, hai yếu tố, nhiều yếu tố... Thông thường mỗi yếu tố được khảo cứu ít nhất với hai mức cố định.

2. Nguyên tắc và thuật toán:

- Sự thăng giáng của giá trị đo do mỗi yếu tố gây ra được đặc trưng bằng một phương sai mẫu với bậc số tự do tương ứng. Phép so sánh ảnh hưởng của các yếu tố rút thành phép kiểm định tính đồng nhất của các yếu tố.

- Kiểm định tính đồng nhất của 2 phương sai : chuẩn Fisher.
- Kiểm định tính đồng nhất của một dãy phương sai : chuẩn Bartlet hoặc Cochran.
- Thuật toán :
 - Có hai loại phương sai đặc trưng của phân tích phương sai :
 - Phương sai tái hiện S_{th}^2 : biểu thị tác dụng của yếu tố ngẫu nhiên “thuần túy” đến giá trị đo.
 - Phương sai đối sánh S_{ds}^2 : biểu thị tác dụng chung của yếu tố ngẫu nhiên và yếu tố cơ bản đến giá trị đo.
 - + Nếu S_{th}^2 và S_{ds}^2 đồng nhất (theo Fisher) : yếu tố cơ bản không ảnh hưởng đến kết quả đo.
 - + Nếu S_{th}^2 và S_{ds}^2 không đồng nhất, S_{ds}^2 lớn hơn S_{th}^2 , có thể tách S_{ds}^2 thành hai phần riêng :
 - ♣ Thành phần S_{th}^2 của yếu tố ngẫu nhiên thuần túy
 - ♣ Thành phần S_A^2 của yếu tố cơ bản A

Mối quan hệ giữa S_{th}^2 và S_{ds}^2 và S_A^2 được giải quyết dựa vào số lặp lại n_i mỗi mức j của yếu tố A , nếu n_i đồng đều cho mọi mức (thí nghiệm đối xứng) thì:

$$S_{ds}^2 = S_{th}^2 + nS_A^2 \quad (n \text{ là số lần thí nghiệm song song})$$

II. PHÂN TÍCH PHƯƠNG SAI MỘT YẾU TỐ (SINGLE FACTOR)

Mục đích : Đánh giá sự ảnh hưởng của một yếu tố nào đó trên các giá trị trung bình của kết quả đo

Giả sử khảo sát ảnh hưởng của yếu tố cơ bản A với k mức cố định, đánh số $j = 1, 2, \dots$, k, mỗi mức tiến hành thí nghiệm song song đánh số $i = 1, 2, \dots$, n

1. Trình tự thực hiện:

Bước 1: Lập bảng ghi kết quả đo x_{ji} và tính thêm các dữ liệu cần thiết

$\begin{matrix} j \\ i \end{matrix}$	1	2	...	k	
1	x_{11}	x_{21}		x_{k1}	$N = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k n_{ji}$
2	x_{12}	x_{22}		x_{k2}	
...	...	...	...	...	
n	x_{1n}	x_{2n}		x_{kn}	

$\bar{x}_j = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n_i}$	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	...	$\bar{x}_k$	
$\sum_{i=1}^n x_i$	T_1	T_2	...	T_k	$T = \sum_{j=1}^k T_j$
$x_j^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2$	x_1^2	x_2^2	...	x_k^2	$\sum_{j=1}^k x_j^2$
S_j^2	S_1^2	S_2^2	...	S_k^2	

Các ký hiệu :

***Trung bình của mẫu**

$$\bar{x}_j = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n_i} = \frac{T_j}{n_i}$$

*** Trung bình chung:**

$$\bar{x} = \frac{T}{N}$$

*** SST: Tổng bình phương chung (Total Sum of Squares)**

$$SST = \sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x})^2 + \sum_{i=1}^{n_2} (x_{2i} - \bar{x})^2 + \dots + \sum_{i=1}^{n_k} (x_{ki} - \bar{x})^2 = \sum x_{ji}^2 - \frac{T^2}{N}$$

*** SSF : Tổng bình phương do yếu tố (Sum of Squares for Factor)**

$$SSF = \sum_{j=1}^k n_j (\bar{x}_j - \bar{x})^2 = \frac{T_1^2}{n_1} + \frac{T_2^2}{n_2} + \dots + \frac{T_k^2}{n_k} - \frac{T^2}{N}$$

*** SSE : Tổng bình phương do sai số (Sum of Squares for Error)**

$$SSE = SST - SSF$$

*** MSF : Trung bình bình phương của yếu tố (Mean Square for Factor)**

$$MSF = \frac{SSF}{k-1} = S_{ds}^2 \quad (f_{ds} = k-1)$$

*** MSE : Trung bình bình phương của sai số (Mean Square for Error)**

$$MSE = \frac{SSE}{N-k} = S_{th}^2 \quad (f_{th} = N-k)$$

*** MST : Trung bình bình phương chung (Mean Total Sum of square)**

$$MST = \frac{SST}{N-1} = S_{\text{Chung}}^2 \quad (f_{\text{chung}} = N-1)$$

$$* F_{\text{tn}} = \frac{SSF}{SSE} = \frac{S_{\text{ds}}^2}{S_{\text{th}}^2} \quad (F_{\text{lt}} = F_{\text{p}, f_{\text{ds}}, f_{\text{th}}})$$

So sánh F_{tn} và F_{lt}

+ Nếu $F_{\text{tn}} < F_{\text{lt}}$: S_{th}^2 và S_{ds}^2 đồng nhất (theo Fisher) :

$\Rightarrow$ Yếu tố cơ bản A không ảnh hưởng đến kết quả đo.. Lấy S_{chung}^2 để biểu thị sai số ngẫu nhiên của toàn bộ phép đo, với bậc số tự do $f_{\text{chung}} = N - 1$.

+ Nếu $F_{\text{tn}} > F_{\text{lt}}$: S_{th}^2 và S_{ds}^2 không đồng nhất (theo Fisher)

$\Rightarrow$ Yếu tố cơ bản A ảnh hưởng đáng kể đến kết quả đo .Trong dãy giá trị trung bình nhất định có một hoặc vài cặp có sai biệt hệ thống (tiến hành bước 2)

Nguồn gốc phương sai	Số bậc tự do	Tổng bình phương các độ lệch	Phương sai	Thành phần của phương sai
Tác dụng chung của yếu tố cơ bản và ngẫu nhiên	$k - 1$	SSF	$S_{\text{ds}}^2 = \frac{SSF}{k - 1}$	$S_{\text{ds}}^2 = S_{\text{th}}^2 + n S_A^2$ (thí nghiệm đối xứng)
Tác dụng riêng của yếu tố ngẫu nhiên	$N - k$	SSE	$S_{\text{th}}^2 = \frac{SSE}{N - k}$	S_{th}^2
“Ngẫu nhiên hóa” mọi tác dụng của yếu tố cơ bản và ngẫu nhiên	$N - 1$	SST	$S_{\text{Chung}}^2 = \frac{SST}{N - 1}$	S_{chung}^2

Bước 2 :Kiểm định tính đồng nhất của phương sai theo chuẩn **Bartlet** hoặc **Cochran** (khi thí nghiệm đối xứng các $n_j=n$):

Cần loại bỏ các phương sai lớn cho đến khi các phương sai còn lại đều đồng nhất

Bước3 : Kiểm định tính không đồng nhất của S_{th}^2 và S_{ds}^2 theo chuẩn Fisher :

$$F_{\text{tn}} = \frac{S_{\text{ds}}^2}{S_{\text{th}}^2}$$

$$F_{\text{lt}} = F_{\text{p}, f_{\text{ds}}, f_{\text{th}}} \quad \text{với } f_{\text{ds}} = k - 1 \quad f_{\text{th}} = k(n - 1)$$

So sánh với F_{tn} và F_{lt} :

– Nếu $F_{\text{tn}} < F_{\text{lt}}$, kết luận : yếu tố A không có ảnh hưởng đáng kể đến các giá trị đo (trên các số đo còn lại sau khi loại bỏ ở bước 2)

– Nếu $F_{\text{tn}} > F_{\text{lt}}$, kết luận : yếu tố A có ảnh hưởng đáng kể đến giá trị đo. Trong đây giá trị trung bình nhất định có một hoặc vài cặp có sai biệt hệ thống., cần tiến hành bước 4 để kiểm định sai biệt giữa các giá trị trung bình.

Bước 4 : Kiểm định sự sai biệt hệ thống giữa các giá trị trung bình theo chuẩn Duncan:

Ta sắp xếp lại $\bar{x}_j$ theo trình tự từ lớn đến nhỏ, đánh số bậc $r = 1, 2, \dots, k$; sau đó tiến hành như ở phần chuẩn Duncan.

III. BÀI TẬP ỨNG DỤNG

1. Bài tập 1:

Hàm lượng Ca (%) trong mẫu đá vôi được xác định bằng 3 phương pháp khác nhau. Hãy cho biết hàm lượng Ca thu được có bị ảnh hưởng bởi các phương pháp phân tích khác nhau không?

Bảng kết quả:

PP1	12	10	11	12	9	12
PP2	12	14	15	16		
PP3	12	11	13	10		

Bước 1: Lập bảng và ghi các dữ liệu cần thiết

Giả thiết thống kê

H_0 : Hàm lượng Ca không bị ảnh hưởng bởi phương pháp phân tích

(Các giá trị trung bình thu được xem như tương đương nhau)

H_1 : Hàm lượng Ca bị ảnh hưởng bởi phương pháp phân tích

(Các giá trị trung bình thu được có sự khác biệt)

	PP1	PP2	PP3	
	12	12	12	
	10	14	11	
	11	15	13	
	12	16	10	
	9			
	12			
n_j	6	4	4	N =14
f_j	5	3	3	

$\bar{x}_j$	11	14,25	11.5
T	66	57	46
S_j^2	1,6	2,916667	1,666667

$$SST = \sum x_{ji}^2 - \frac{T^2}{N} = 48,9286$$

$$SSF = \frac{T_1^2}{n_1} + \frac{T_2^2}{n_2} + \dots + \frac{T_k^2}{n_k} - \frac{T^2}{N} = 27,1786$$

$$SSE = SST - SSF = 21,75$$

$$MSF = \frac{SSF}{k-1} = S_{ds}^2 = 13,5893 \quad (f_{ds} = k-1 = 3-1 = 2)$$

$$MSE = \frac{SSE}{N-k} = S_{th}^2 = 1,9773 \quad (f_{th} = N-k = 14-3 = 11)$$

$$F_{tn} = \frac{S_{ds}^2}{S_{th}^2} = 6,8727 > F_{0,95;2;11} = 3,98$$

$\Rightarrow$ Yếu tố phương pháp phân tích có ảnh hưởng đến kết quả đo

Bước 2: Kiểm định tính đồng nhất của các phương sai bằng chuẩn Barlet

	PP1	PP2	PP3	$\sum f_j \log S_j^2$
$f_j \log S_j^2$	1,0206	1,3947	0,6655	3,0808

$$B = 2,303(f_{th} \log S_{th}^2 - \sum f_j \log S_j^2)$$

$$B = 2,303(11 \cdot \log 1,9773 - 3,0808) = 0,4053 < \chi_{0,95;2}^2 = 5,99 \quad (f = k-1 = 2)$$

$\Rightarrow$ Các phương sai đồng nhất

Bước 3: Kiểm định tính không đồng nhất của S_{th}^2 và S_{ds}^2 theo chuẩn Fisher :

$$F_{tn} = \frac{S_{ds}^2}{S_{th}^2} = 6,8727 > F_{0,95;2;11} = 3,98$$

$\Rightarrow$ Các phương sai S_{th}^2 và S_{ds}^2 là không đồng nhất $\Rightarrow$ Yếu tố phương pháp phân tích có ảnh hưởng đến các kết quả thu được

Bước 4: Kiểm định sự sai biệt hệ thống giữa các giá trị trung bình theo chuẩn Duncan :

Lập bảng

r	1	2	3
$\bar{x}_j$	14,25	11,5	11
n_j	4	4	6

$$S_{th} = 1,4062$$

$$Q_{tn} = \frac{|\bar{x}'_j - \bar{x}''_j|}{S_{th}} \sqrt{\frac{2.n'_j.n''_j}{n'_j + n''_j}} \quad Q_{lt} = Q_{0,95;R;f_{th}} \text{ và } Q_{0,99;R;f_{th}} \quad (\text{với } f_{th} = 11 \text{ và } R = r' - r'' +$$

1)

$\bar{x}'_j$	$\bar{x}''_j$	R	Q_{tn}	$Q_{0,95;R;f_{th}}$	$Q_{0,99;R;f_{th}}$	Kết luận
14,25	11,5	2	3,91	3,12	4,4	>
	11	3	5,06	3,26	4,64	>>
11,5	11	2	0,78	3,12	4,4	≈

Bảng điểm tổng kết:

Phương pháp	PP1	PP2	PP3
Hàm lượng Ca (%)	11	14,25	11,5
Số lượng kết	1	4₁	1

Kết luận:

Bác bỏ giả thiết H_0 , chấp nhận giả thiết H_1 . Nghĩa là hàm lượng Ca thu được từ 3 PP phân tích có sự khác biệt. Trong đó PP1 và PP3 xem như cho kết quả tương đương nhau.

Chú ý: Ở đây chưa biết giá trị đúng của Ca nên không thể kết luận là PP nào cho kết quả đúng.

2. Bài tập 2:

Hãy so sánh ảnh hưởng của các halogenur alkyl CH_3I (a_1), C_3H_7I (a_2), C_4H_9I (a_3), C_2H_5Br (a_4), C_3H_7Br (a_5) đến hiệu suất (%) của phản ứng polimer theo cơ chế gốc tự do, dựa vào bảng số liệu đo hiệu suất:

$\begin{matrix} j \\ i \end{matrix}$	1 (a ₁)	2 (a ₂)	3 (a ₃)	4 (a ₄)	5 (a ₅)
1	79,8	87,3	42,5	76,0	70,7
2	86,3	69,6	64,3	83,8	64,8
3	86,5	81,8	79,0	72,8	38,5
4	92,3	78,0	61,0	89,0	77,0
5	76,5	83,7	31,3	76,5	91,5
6	87,1	64,8	72,9	87,5	68,0
7	82,5	67,3	58,7	74,5	38,1
8	90,0	75,5	52,5	93,2	80,0

Giải :

Bước 1: Lập bảng và ghi các dữ liệu cần thiết

Giả thiết thống kê

H₀ : Các halogenur alkyl không ảnh hưởng đến hiệu suất

(Các hiệu suất thu được xem như tương đương nhau)

H₁ : Các halogenur alkyl có ảnh hưởng đến hiệu suất

(Các hiệu suất thu được có sự khác biệt)

$\begin{matrix} j \\ i \end{matrix}$	1 (a ₁)	2 (a ₂)	3 (a ₃)	4 (a ₄)	5 (a ₅)
1	79,8	87,3	42,5	76,0	70,7
2	86,3	69,6	64,3	83,8	64,8
3	86,5	81,8	79,0	72,8	38,5
4	92,3	78,0	61,0	89,0	77,0
5	76,5	83,7	31,3	76,5	91,5
6	87,1	64,8	72,9	87,5	68,0
7	82,5	67,3	58,7	74,5	38,1
8	90,0	75,5	52,5	93,2	80,0
$\bar{x}_j$	85,125	76	57,775	81,6625	66,075
T _j	681	608	462,2	653,3	528,6

$T = \sum T_j = 2933,1$					
S_j^2	27,4364	66,7086	242,1678	59,1655	361,3421
$N = 40$					

$$SST = \sum x_{ji}^2 - \frac{T^2}{N} = 9379,9397$$

$$SSF = \frac{T_1^2}{n_1} + \frac{T_2^2}{n_2} + \dots + \frac{T_k^2}{n_k} - \frac{T^2}{N} = 4082,196$$

$$SSE = SST - SSF = 5297,7437$$

$$MSF = \frac{SSF}{k-1} = S_{ds}^2 = 1020,549 \quad (f_{ds} = k-1 = 5-1 = 4)$$

$$MSE = \frac{SSE}{N-k} = S_{th}^2 = 151,3641 \quad (f_{th} = N-k = 40-5 = 35)$$

$$F_{tn} = \frac{S_{ds}^2}{S_{th}^2} = 6,7539 > F_{0,95;4;35} = 2,65$$

⇒ Yếu tố halogenur alkyl có ảnh hưởng đến hiệu suất của phản ứng (các hiệu suất thu được có sự khác biệt nhau)

Chú ý: Nếu thí nghiệm đối xứng ($n_j = n$), sử dụng giá trị S_j^2 để kiểm định sự đồng nhất của các phương sai theo chuẩn Cochran

Bước 2: Kiểm định sự đồng nhất của các phương sai theo chuẩn Cochran

$$S_{\max}^2 = 361,3421$$

$$G_{tn} = \frac{S_{\max}^2}{\sum S_j^2} = \frac{361,3421}{756,8204} = 0,4774$$

$$G_{lt} = G_{0,95;k-1,n} = G_{0,95;4;8} = 0,3910 ; G_{0,99;4;8} = 0,4627 < G_{tn}$$

$$\Rightarrow \text{loại bỏ } S_{\max}^2 = 361,3421$$

Xem xét 4 phương sai còn lại :

$$S_{\max}^2 = 242,1678$$

$$G_{tn} = \frac{S_{\max}^2}{\sum S_j^2} = \frac{242,1678}{756,8204 - 361,3421} = 0,6123$$

$$G_{lt} = G_{0,95;3;8} = 0,4377 ; G_{0,99;3;8} = 0,5209 < G_{tn} \Rightarrow \text{loại bỏ } S_{\max}^2 = 242,1678$$

Xem xét 3 phương sai còn lại :

$$S_{\max}^2 = 66,7086$$

$$G_{tn} = \frac{S_{\max}^2}{\sum S_j^2} = \frac{66,7086}{756,8204 - 361,3421 - 66,7086} = 0,2029$$

$$G_{lt} = G_{0,95;2;8} = 0,5157 > G_{tn} = 0,2029$$

$\Rightarrow$ 3 phương sai còn lại là đồng nhất

Bảng số liệu bỏ đi 2 cột a_3 và a_5

$$T = 2933,1 - 462,2 - 528,6 = 1942,3$$

$$N = 40 - 16 = 24$$

$$k=3$$

$$SST = \sum x_{ji}^2 - \frac{T^2}{N} = 1412,6895$$

$$SSF = \frac{T_1^2}{n_1} + \frac{T_2^2}{n_2} + \dots + \frac{T_k^2}{n_k} - \frac{T^2}{N} = 339,5158$$

$$SSE = SST - SSF = 1073,1737$$

$$MSF = \frac{SSF}{k-1} = S_{ds}^2 = 169,7579 \quad (f_{ds} = k-1 = 3-1 = 2)$$

$$MSE = \frac{SSE}{N-k} = S_{th}^2 = 51,1035 \quad (f_{th} = N-k = 24-3 = 21)$$

Bước 3 : Kiểm định tính không đồng nhất của S_{th}^2 và S_{ds}^2 theo chuẩn Fisher :

$$F_{tn} = \frac{S_{ds}^2}{S_{th}^2} = 3,3218 > F_{0,95;2;21} = 3,47$$

$$F_{tn} = \frac{S_{ds}^{2*}}{S_{th}^{2*}} = \frac{1185,40}{98,87} = 11,98$$

$$F_{lt} = F_{0,95;3;28} = 4,57 < 11,98$$

$\Rightarrow$ Các hiệu suất của a_1 , a_2 , và a_4 không có sự khác biệt nhau.

Kết luận: Chấp nhận giả thiết thống kê H_1 , các halogenur alkyl có ảnh hưởng đến hiệu suất của phản ứng polimer hóa. Sau khi loại bỏ a_3 và a_5 thì các hiệu suất còn lại a_1 , a_2 , và a_4 không có sự khác biệt nhau.

BÀI TẬP

1. Kết quả phân tích hàm lượng (%) của H_2SO_4 do 3 nhóm sinh viên thực hiện như sau:

Nhóm 1: 79 86 94 89

Nhóm 2: 71 77 81 88

Nhóm 3: 82 68 70 76

Kiểm định xem hàm lượng trung bình của các nhóm thu được có giống nhau không?

2. Đánh giá hiệu suất của phương pháp chiết thuốc trừ sâu Basudin từ các hệ dung môi thu được kết quả sau (%):

CH_3COOH : 78,4 72,2 71,6 73,3 78,4 76,4 78,4 76,1

$\text{CH}_3\text{COOH}:\text{CCl}_4(1:1)$: 95,9 96,8 97,8 95,8 93,9 98,8 98,8 97,8

$\text{CH}_3\text{COOH}:\text{CCl}_4(1:2)$: 96,8 95,5 95,8 94,8 96,8 96,8 94,3 95,8

Cho $P=0,95$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 4- Doerffel – Thống kê trong hóa học phân tích – NXB ĐH&THCN – 1983
5- Cù Thành Long – Giáo trình “xử lý thống kê trong thực nghiệm hóa học” – ĐH Tổng hợp TP HCM 1991
6- Đặng Hùng Thắng – Thống kê và ứng dụng – NXB GD – 1999

Chương 3: PHÂN TÍCH HỒI QUY

I. KHÁI QUÁT VỀ PHÂN TÍCH HỒI QUY.

1. Mục đích và ý nghĩa :

- Trong nghiên cứu khoa học, thường phải vẽ đồ thị phụ thuộc của đại lượng y vào đại lượng x dựa vào các cặp giá trị thực nghiệm (x_i, y_i) , đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc này có thể là đường thẳng hoặc là đường cong. Có một số phương pháp để đi tìm các hàm phù hợp với đường thực nghiệm, trong đó có phương pháp hồi quy.

Biểu thức toán học của hàm phù hợp này gọi là phương trình hồi quy, công cụ toán học để đi tìm các thông số của hàm phù hợp gọi là phân tích hồi quy .

- Trong hóa học, phân tích hồi quy được dùng để tìm cho các đồ thị chuẩn giữa các hàm lượng x đã biết chính xác và tín hiệu phân tích y . Khi đã có phương trình hồi quy, có thể sử dụng ngược phương trình này : Đo tín hiệu phân tích y^* của mẫu phân tích rồi tính ra hàm lượng x^* theo phương trình hồi quy, như vậy tránh được nhược điểm của phép tìm x^* bằng cách chiếu theo đồ thị chuẩn.

- Phép chiếu đồ thị thường kém chính xác

- Bản thân việc vẽ một đường thẳng đi qua kẻ sát với tất cả các điểm của đồ thị mang tính chủ quan của người vẽ và có thể gây ra những sai số lớn.

- Nếu dùng phương trình hồi quy để tính x^* thì có thể theo dõi được sự biến động hằng ngày dù rất nhỏ của tín hiệu phân tích và dễ dàng hiệu chỉnh các thông số của phương trình hồi quy cho phù hợp với khách quan. Ngoài ra, phân tích hồi quy cho phép tính được khoảng tin cậy của x^* một cách dễ dàng và khách quan.

2. Điều kiện thực hiện:

- Phải có các cặp giá trị thực nghiệm (x_i, y_i) và chấp nhận $S^2(x) \ll S^2(y)$.

- Số cặp (x_i, y_i) nhiều hơn số thông số phải tìm của phương trình hồi quy càng nhiều càng tốt.

- Phải lựa chọn một hàm số khả dĩ phù hợp với đồ thị thực nghiệm.

- Nếu phương trình hồi quy có dạng hàm tuyến tính $y = f(x) = ax + b$, các thông số được tìm theo phương pháp bình phương tối thiểu cho quan hệ tuyến tính giữa x và y .

II. PHƯƠNG TRÌNH HỒI QUY TUYẾN TÍNH ĐƠN GIẢN ($Y=ax + b$).

1. Nguyên tắc tìm các hệ số của phương trình hồi quy:

Tìm a và b của phương trình hồi quy tuyến tính $Y = ax + b$ dựa vào giá trị x_i trong thực nghiệm $\Rightarrow Y_i$ do tính toán. Giữa Y_i và y_i có độ sai lệch. Tổng bình phương của độ lệch $SSE = \sum_{i=1}^k (y_i - Y_i)^2$ sẽ càng nhỏ khi lựa chọn các hệ số a và b càng phù hợp. Việc chọn a và b thế nào cho SSE là cực tiểu gọi là phương pháp bình phương tối thiểu (least squares estimation).

2. Tính các hệ số a , b và các thông số cần thiết:

a) Trường hợp tổng quát :

Thay $Y_i = ax_i + b$:

$$SSE = (y_i - ax_i - b)^2 \Rightarrow \text{minimum}$$

Để cho a và b thỏa mãn điều kiện trên thì các đạo hàm riêng phần của SSE theo a và b phải bằng 0.

$$\frac{\partial(SSE)}{\partial a} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial(SSE)}{\partial b} = 0$$

Do đó :

$$- 2 \sum (y_i - ax_i - b)^2 = 0 \quad (1)$$

$$- 2 \sum x_i(y_i - ax_i - b)^2 = 0 \quad (2)$$

Giải hệ phương trình (1) và (2) :

$$a = \frac{k \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{k \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{\sum y_i - a \sum x_i}{k}$$

Lập kho dữ liệu :

- | | |
|-------------------|-------------------------|
| 1. $\sum x_i$ | 4. $\sum y_i$ |
| 2. $\sum x_i^2$ | 5. $\sum y_i^2$ |
| 3. $(\sum x_i)^2$ | 6. $\sum x_i \cdot y_i$ |

k : số các cặp thực nghiệm (x_i, y_i) ; $\sum = \sum_{i=1}^k$

Các ký hiệu

SST: Tổng bình phương của các sai số trong phân tích hồi quy

$$SST = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y)^2}{k}$$

SSE: Tổng bình phương do sai số

$$SSE = \sum y_i^2 - b \sum y_i - a \sum x_i y_i$$

SSR: Tổng bình phương do hồi quy

$$SSR = SST - SSE = \sum (ax_i + b - \bar{y})^2$$

$$MSR = SSR$$

$$MSE = \frac{SSE}{k-2} \quad (\text{với } Y = ax + b)$$

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} : \text{Hệ số xác định}$$

b) Trường hợp đặc biệt :

Nếu $b = 0$ (đường hồi quy qua gốc tọa độ) :

$$Y' = a' \cdot x$$

$$a' = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}$$

$$SSE = \sum y_i^2 - a' \sum x_i y_i$$

$$MSE = \frac{SSE}{k-1}$$

*** Cách tính S_y^2 , $S_{y'}^2$, S_a^2 , S_b^2 , $S_{a'}^2$:**

$$S_Y^2 = \frac{SSE}{k-2} = \frac{\sum y_i^2 - b \sum y_i - a \sum x_i y_i}{k-2}$$

$$S_{Y'}^2 = \frac{\sum y_i^2 - a \sum x_i y_i}{k-1} \quad \text{Với } f = k-1$$

$$S_a^2 = \frac{k S_Y^2}{k \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{Với } f = k-2$$

$$S_b^2 = \frac{S_Y^2 \sum x_i^2}{k \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{Với } f = k-2$$

$$S_{a'}^2 = \frac{S_{Y'}^2}{\sum x_i^2} \quad \text{Với } f = k-1$$

3. Xét ý nghĩa của hệ số hồi quy (chuẩn Student):

Đặt giả thiết thống kê

H_0 : Hệ số hồi quy không có ý nghĩa

H_1 : Hệ số hồi quy có ý nghĩa

Giá trị thống kê:

$$\text{Xét hệ số } a : t_{\text{tn}} = \frac{a}{\sqrt{S_a^2}}$$

$$\text{Xét hệ số } b : t_{\text{tn}} = \frac{b}{\sqrt{S_b^2}}$$

Biện luận:

- $t_{tn} < t_{lt} = t_{p, k-2}$: chấp nhận giả thiết H_0

- $t_{tn} > t_{lt} = t_{p, k-2}$: chấp nhận giả thiết H_1

Chú ý: Nếu hệ số b không có ý nghĩa ($b = 0$) $\Rightarrow$ Chọn đường hồi quy Y' , tính a' và các thông số cần thiết

4. Kiểm định sự tuyến tính giữa x và y của phương trình hồi quy (chuẩn Fisher):

Khi tính được các hệ số a, b chưa chắc là x và y tuyến tính với nhau, do đó cần phải kiểm định xem giữa x và y có quan hệ tuyến tính với nhau không bằng phép phân tích phương sai một yếu tố. Trong đó, yếu tố cơ bản có mức cố định $= k$ là số cặp (x_i, y_i) và số thí nghiệm song song đồng đều cho mỗi cặp (x_i, y_i) là m

Đặt giả thiết thống kê

H_0 : Phương trình hồi quy không thích hợp

H_1 : Phương trình hồi quy thích hợp.

Giá trị thống kê

$$F_{tn} = \frac{MSR}{MSE}$$

Biện luận:

- $F_{tn} < F_{lt} = F_{p, 1, k-2}$: chấp nhận giả thiết H_0

- $F_{tn} > F_{lt} = F_{p, 1, k-2}$: chấp nhận giả thiết H_1

5. Trình bày phương trình hồi quy kèm với các đặc trưng cần thiết:

- Nếu chọn $Y = ax + b$ (với $P = \dots\dots\dots$)

$a \pm t_{p, k-2} \cdot S_a$ (với $t_{p, k-2}$ tra bảng hệ số student)

$b \pm t_{p, k-2} \cdot S_b$

$S_Y = \dots\dots\dots$ (với $f = k-2$)

$S_a = \dots\dots\dots$

$S_b = \dots\dots\dots$

$R^2 = \dots\dots\dots$

- Nếu chọn $Y' = a' x$ (với $P = \dots\dots\dots$)

$a' \pm t_{p, k-1} \cdot S_{a'}$ (với $t_{p, k-1}$ tra bảng hệ số Student)

$S_{Y'} = \dots\dots\dots$ (với $f = k-1$)

$S_{a'} = \dots\dots\dots$

$R^2 = \dots\dots\dots$

6. Ứng dụng phương trình hồi quy:

a) **Biết $\bar{Y}^*$ suy ra $\bar{x}^*$**

Tiến hành n thí nghiệm song song thu được $\bar{Y}^*$

$$\Rightarrow \bar{x}^* = \frac{\bar{Y}^* - b}{a} \quad (\text{với } Y = ax + b)$$

$$\text{Hoặc: } \Rightarrow \bar{x}^* = \frac{\bar{Y}^*}{a'} \quad (\text{với } Y' = a'x)$$

Tính KTC ($\bar{x}^*$)

$$S_{\bar{x}^*} = \frac{1}{a} \sqrt{S_Y^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{k} + \frac{k(\bar{Y}^* - \bar{Y})^2}{a^2(k \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)} \right)}$$

Công thức này dành cho phương trình $Y = ax + b$, nếu chọn $Y' = a'x$ thì thay $a = a'$ và $S_Y^2 = S_{Y'}^2$

Trong đó :

S_Y^2 , $S_{Y'}^2$ được tính theo công thức trên

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{k} \quad ; \quad \bar{y} = \frac{\sum y_i}{k}$$

k: số cặp (x_i , y_i)

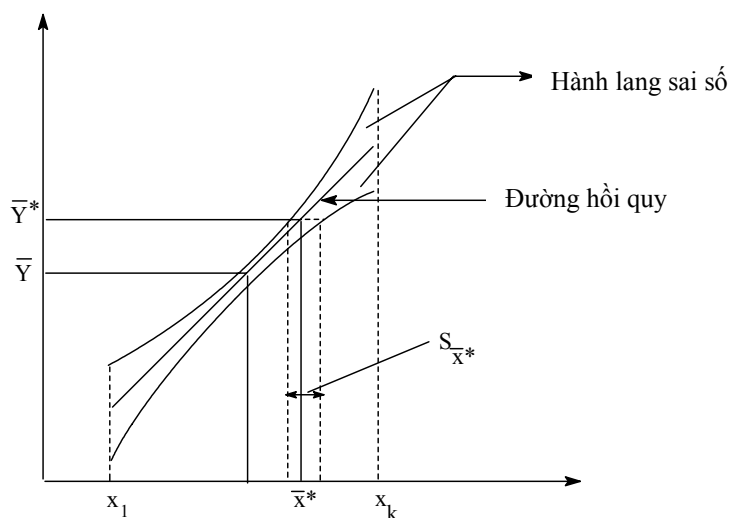
n: số lần thí nghiệm song song đối với mẫu phân tích

Biểu diễn kết quả:

$$\bar{x}^* \pm t_{p,f} S_{\bar{x}^*}$$

Với: $f=k-2$ ($Y = ax + b$) và $f=k-1$ ($Y' = a'x$)

Công thức trên cho thấy $S_{\bar{x}^*}$ càng lớn khi $\bar{Y}^*$ càng cách xa $\bar{Y} \Rightarrow$ sự xác định $\bar{x}^*$ càng chính xác khi $\bar{x}^*$ càng gần $\bar{x}$ (trung điểm của đồ thị chuẩn). Hiệu ứng này gọi là **hiệu ứng hành lang**.



Hiệu ứng hành lang khi xác định $\bar{x}^*$ theo $\bar{Y}^*$

b) **Biết x^* suy ra Y^*** :

$$S_{Y^*} = \sqrt{S_Y^2 \left(\frac{1}{k} + \frac{k(x^* - \bar{x})^2}{k \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \right)}$$

Biểu diễn kết quả:

$$Y^* \pm t_{p,f} \cdot S_{Y^*} \quad \text{với } f = k - 2 \quad (Y = ax + b)$$

III. PHƯƠNG TRÌNH HỒI QUY TUYẾN TÍNH NHIỀU BIẾN.

Khi đại lượng y phụ thuộc nhiều vào biến số độc lập: $x_1, x_2, \dots, x_n$, phương trình hồi quy có dạng: $Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n$. Phương pháp bình phương tối thiểu vẫn được sử dụng để tính các hệ số $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$. Nhưng phép tính sẽ phức tạp hơn rất nhiều. Tuy nhiên, với sự hỗ trợ của chương trình MS EXCEL bài toán này sẽ được giải một cách dễ dàng và nhanh chóng.

Trong hóa học phương trình hồi quy nhiều biến (đa biến) thường được sử dụng để tìm nồng độ của nhiều chất có mặt cùng lúc trong dung dịch hoặc tìm mối quan hệ của các yếu tố nhiệt độ, áp suất, pH, thời gian ... lên trên hiệu suất phản ứng.

IV. BÀI TẬP ỨNG DỤNG

1. Bài tập 1:

Khi lập đồ thị chuẩn để xác định nồng độ Benzen trong Etanol bằng phương pháp trắc quang ở vùng tử ngoại, thu được kết quả sau:

Nồng độ Benzen (g/l)	0,20	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
Mật độ quang (A)	0,2	0,37	0,64	0,93	1,22	1,50	1,80

a) Hãy lập phương trình đường hồi quy kèm theo đặc trưng cần thiết ($P=0,95$).

b) Tính $\bar{x}^*$ ứng với $P = 0,95$ của một dung dịch chưa biết nồng độ có mật độ quang

$$A = \bar{Y}^* = 1,53 \quad (\text{với } n = 3)$$

Giải:

a) Lập phương trình hồi quy :

Kho dữ liệu :

$$\begin{aligned} 1. \sum x_i &= 10,7 & 4. \sum y_i &= 6,66 \\ 2. \sum x_i^2 &= 22,79 & 5. \sum y_i^2 &= 8,4298 \\ 3. (\sum x_i)^2 &= 114,49 & 6. \sum x_i \cdot y_i &= 13,850 \\ \bar{x} &= \frac{10,7}{7} = 1,5286 & \bar{y} &= 0,95143 \end{aligned}$$

$$k=7$$

Bước 1 : Tính a, b và các thông số cần thiết :

$$a = \frac{k \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{k \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{7 \cdot 13,850 - 10,7 \cdot 6,66}{7 \cdot 22,79 - 114,49} = 0,570337$$

$$b = \frac{\sum y_i - a \sum x_i}{k} = \frac{6,66 - 0,570337 \cdot 10,7}{7} = 0,079628$$

$$SSE = \sum y_i^2 - b \sum y_i - a \sum x_i y_i = 0,00031012$$

$$SST = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y)^2}{k} = 2,09328571$$

$$SSR = SST - SSE = 2,09297559$$

$$MSR = SSR = 2,09297559$$

$$MSE = \frac{SSE}{k-2} = 0,00006202$$

$$S_Y^2 = MSE = \frac{\sum y_i^2 - b \sum y_i - a \sum x_i y_i}{k-2} = 0,00006202$$

$$S_Y = 0,007875$$

$$S_a^2 = \frac{k S_Y^2}{k \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{Với } f = k-2 = 5$$

$$S_a^2 = 0,00000964$$

$$S_a = 0,0031048$$

$$S_b^2 = \frac{S_Y^2 \sum x_i^2}{k \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{Với } f = k-2 = 5$$

$$S_b^2 = 0,00003138$$

$$S_b = 0,005602$$

$$R^2 = 0,99985$$

Bước 2: Xét ý nghĩa của hệ số hồi quy (chuẩn Student):

Đặt giả thiết thống kê

H_0 : Hệ số hồi quy không có ý nghĩa

H_1 : Hệ số hồi quy có ý nghĩa

Giá trị thống kê:

Xét hệ số a : $t_{\text{tn}} = \frac{a}{S_a} = 183,69 > t_{\text{lt}} = t_{0,95;5} = 2,57$: Hệ số a có ý nghĩa

Xét hệ số b: $t_{\text{tn}} = \frac{b}{S_b} = 14,21 > t_{\text{lt}} = t_{0,95;5} = 2,57$: Hệ số b có ý nghĩa

Bước 3: Kiểm định sự tuyến tính giữa x và y (chuẩn Fisher)

Đặt giả thiết thống kê

H_0 : Phương trình hồi quy không thích hợp

H_1 : Phương trình hồi quy thích hợp.

Giá trị thống kê:

$F_{\text{tn}} = \frac{\text{MSR}}{\text{MSE}} = 33744,14 > F_{0,95;1;5} = 6,61$: Phương trình hồi quy thích hợp

Bước 4: Trình bày phương trình hồi quy kèm với các đặc trưng cần thiết

Chọn $Y = 0,570x + 0,080$ (với $P = 0,95$)

$a \pm t_{0,95;5} \cdot S_a = 0,570 \pm 0,008$ (với $t_{0,95;5} = 2,57$)

$b \pm t_{0,95;5} \cdot S_b = 0,080 \pm 0,014$

$S_Y = 0,0079$ (với $f = 5$)

$S_a = 0,0031$

$S_b = 0,0056$

$R^2 = 0,99985$

b) Tính $\bar{x}^*$ từ $\bar{Y}^*$

$$\bar{x}^* = \frac{\bar{Y}^* - b}{a} = \frac{1,53 - 0,080}{0,570} = 2,544$$

$$\begin{aligned} \text{KTC}(\bar{x}^*) &= \pm t_{0,95;5} \cdot S_{\bar{x}^*} = \pm 2,57 \cdot \frac{1}{0,57} \sqrt{0,00006202 \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{7} + \frac{7(1,53 - 0,95143)^2}{0,57^2 (7 \cdot 22,79 - 114,49)} \right)} \\ &= \pm 0,028 \end{aligned}$$

Biểu diễn kết quả : $\bar{x}^* = 2,544 \pm 0,028$ ($P = 0,95$; $k = 7$; $n = 3$)

2. Bài tập 2:

Khi lập đồ thị chuẩn để xác định nồng độ Fe^{2+} trong nước bằng phương pháp trắc quang, thu được kết quả sau:

Nồng độ Fe^{2+} ($\mu\text{g/ml}$)	0,20	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
Mật độ quang (A)	0,039	0,087	0,177	0,354	0,537	0,710	0,857

a) Hãy lập phương trình đường hồi quy kèm theo đặc trưng cần thiết ($P=0,95$).

b) Tính $\bar{x}^*$ ứng với $P = 0,95$ của một dung dịch chưa biết nồng độ có mật độ quang:

$$A = \bar{Y}^* = 0,635 \text{ (với } n = 3\text{)}$$

Các số liệu tham khảo:

Với $Y = ax + b$

$$a = \frac{k \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{k \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = 0,173320$$

$$b = \frac{\sum y_i - a \sum x_i}{k} = 0,005696$$

$$\text{SSE} = \sum y_i^2 - b \sum y_i - a \sum x_i y_i = 0,00052155$$

$$\text{SST} = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y)^2}{k} = 0,60363571$$

$$\text{SSR} = \text{SST} - \text{SSE} = 0,60311416$$

$$\text{MSR} = \text{SSR} = 0,60311416$$

$$\text{MSE} = \frac{\text{SSE}}{k-2} = 0,00010431$$

$$S_Y^2 = \text{MSE} = \frac{\sum y_i^2 - b \sum y_i - a \sum x_i y_i}{k-2} = 0,00010431$$

$$S_Y = 0,010213$$

$$S_a^2 = \frac{k S_Y^2}{k \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{Với } f = k-2 = 5$$

$$S_a = 0,002279$$

$$S_b^2 = \frac{S_Y^2 \sum x_i^2}{k \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{Với } f = k-2 = 5$$

$$S_b = 0,006406$$

$$R^2 = 0,999136$$

Với $Y' = a'x$

$$a' = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2} = 0,174938$$

$$SST = 0,60363571$$

$$SSR = 0,60303168$$

$$SSE = \sum y_i^2 - a' \sum x_i y_i = 0,00060403$$

$$MSE = \frac{SSE}{k-1} = 0,000101$$

$$S_{y'} = 0,010034$$

$$S_{a'} = 0,001349$$

$$R^2 = 0,999643$$

BÀI TẬP

1. Lập đồ thị chuẩn để xác định nồng độ PO_4^{3-} trong mẫu lúa bằng phương pháp trắc quang, thu được kết quả sau:

Nồng độ PO_4^{3-} ($\mu\text{g/ml}$)	1	2	4	8	12	16	20
Mật độ quang (A)	0,032	0,061	0,119	0,234	0,347	0,465	0,587

a) Hãy lập phương trình đường hồi quy kèm theo đặc trưng cần thiết ($P=0,95$).

b) Tính $\bar{x}^*$ ứng với $P = 0,95$ của một dung dịch chưa biết nồng độ có mật độ quang:

$$A = \bar{Y}^* = 0,235 \text{ (với } n = 3)$$

2- Lập đồ thị chuẩn để xác định nồng độ S^{2-} trong nước bằng phương pháp trắc quang, thu được kết quả sau:

Nồng độ S^{2-} ($\mu\text{g/ml}$)	1	2	4	6	8	10	12
Mật độ quang (A)	0,044	0,083	0,165	0,252	0,335	0,420	0,504

a) Hãy lập phương trình đường hồi quy kèm theo đặc trưng cần thiết ($P=0,95$).

b) Tính $\bar{x}^*$ ứng với $P = 0,95$ của một dung dịch chưa biết nồng độ có mật độ quang:

$$A = \bar{Y}^* = 0,315 \text{ (với } n = 4)$$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

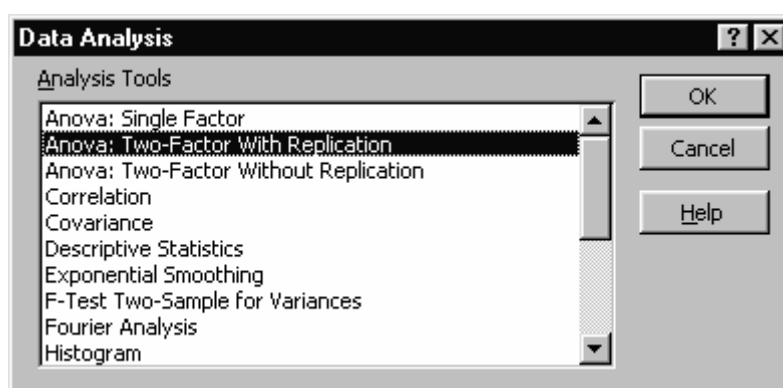
- 7- Doerffel – Thống kê trong hóa học phân tích – NXB ĐH&THCN – 1983
- 8- Cù Thành Long – Giáo trình “xử lý thống kê trong thực nghiệm hóa học” – ĐH Tổng hợp TP HCM 1991
- 9- Đặng Hùng Thắng – Thống kê và ứng dụng – NXB GD – 1999

PHẦN II: TIN HỌC ỨNG DỤNG TRONG HÓA HỌC

Chương 1: PHÂN TÍCH DỮ LIỆU BẰNG MICROSOFT EXCEL I. CÔNG CỤ PHÂN TÍCH DỮ LIỆU TRONG EXCEL.

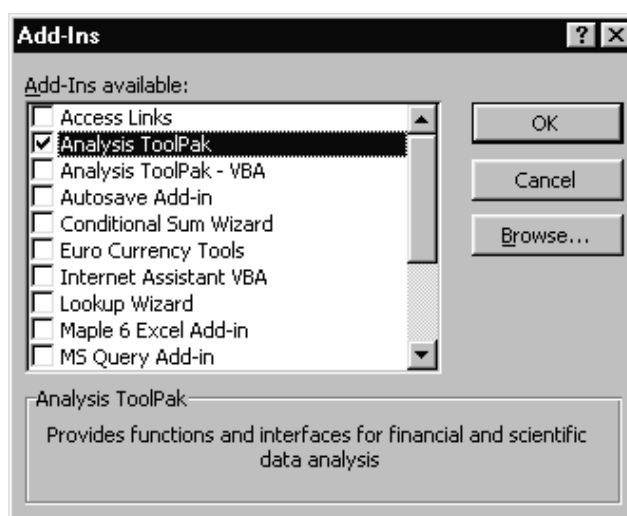
Công cụ phân tích dữ liệu trong Excel là một phần mềm bổ sung (*Add-In*) thuộc nhóm *Analysis ToolPak*.

Để sử dụng bộ công cụ phân tích dữ liệu, ta chọn lệnh *Tool/Data Analysis*. Hộp thoại *Data Analysis* sẽ xuất hiện để ta chọn công cụ cần dùng.



Hộp thoại *Data Analysis*

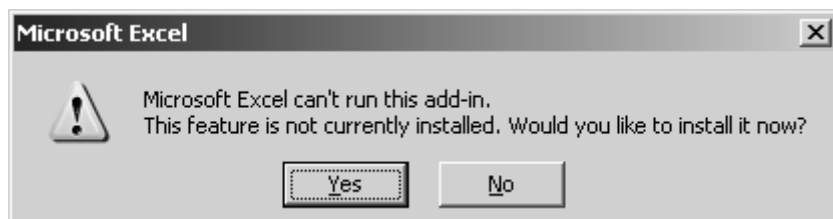
Nếu trong menu *Tools* không có lệnh *Data Analysis*, ta phải gọi công cụ này bằng cách vào menu *Tools*, chọn lệnh *Add-Ins*, sau đó chọn mục *Analysis ToolPak* rồi Click **OK**.



Hộp thoại *Add-Ins*

Ghi chú:

Thông thường, *Analysis ToolPak* không được cài đặt mặc định cùng với Excel. Khi đó, sau khi chọn *Analysis ToolPak* tại hộp thoại *Add-Ins* sẽ xuất hiện hộp thông báo:



Ta Click **Yes** để Excel tiến hành cài đặt *Analysis ToolPak*. Lúc này có hai khả năng xảy ra:

- - Nếu trước đó ta cài MS Office từ ổ cứng hoặc không xóa các file tạm khi cài đặt hoàn tất (đối với MS Office 2002 trở lên) thì chương trình tự tìm và cài đặt *Analysis ToolPak*.
- Nếu không, sẽ xuất hiện hộp thoại:



Lúc này, ta phải đưa đĩa CD chứa bộ cài đặt MS Office *đúng với phiên bản hiện đang dùng* vào ổ đĩa, lưu ý tên ổ đĩa CD trên máy phải được xác định đúng (ở đây là **E:**), rồi Click **OK** hoặc Click Browse để chỉ đường dẫn đến tập tin SKU011.CAB để Excel cài đặt *Analysis ToolPak*.

II. ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH DỮ LIỆU.

1. Loại giá trị bất thường (aberrant observation):

a) Khái niệm:

Trong hóa học, một thí nghiệm được tiến hành nhiều trong cùng một điều kiện lần nhằm mục đích tránh các giá trị bất thường trong dãy số liệu thu được. Cách tiến hành như sau:

1. Sắp xếp các giá trị thu được theo thứ tự từ *nhỏ đến lớn* (nếu nghi ngờ giá trị nhỏ nhất) hay theo thứ tự từ *lớn đến nhỏ* (nếu nghi ngờ giá trị lớn nhất) là giá trị bất thường):

$$X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$$

2. Tính giá trị Q_{tn} (chuẩn Dixon) và so sánh với giá trị $Q_{lt} = Q_{P,n}$ trong **Bảng 1**. Nếu $Q_{tn} > Q_{lt}$ ($P = 0,95$) thì kết luận là giá trị X_1 có thể được loại ra khỏi dãy số liệu.

b) Bài tập ứng dụng với Excel:

Thí dụ: Xác định hàm lượng % CaCO_3 trong một mẫu đá vôi người ta thu được các kết quả sau: 36, 40, 38, 42, 40, 49. Vậy có nên loại bỏ giá trị 20% hay 42% trong dãy số liệu này không?

Các bước phân tích:

1. Nhập dữ liệu vào bảng tính:

	A	B
1	36	
2	40	
3	38	
4	42	
5	20	
6	39	

2. Tại ô **B6**, nhập công thức sau: **$=(A2-A1)/A6-A1)$** .

3. Nếu muốn xét giá trị 20%, sắp xếp khối dữ liệu (**A1:A6**) theo chiều *tăng dần*. Ghi nhận giá trị $Q_{tn\ 20\%}$ ở ô **B6** ($Q_{tn\ 20\%} = 0,727273$).

	A	B
1	20	
2	36	
3	38	
4	39	
5	40	
6	42	0.727273

4. Tiếp xét giá trị 42%, ta sắp xếp khối dữ liệu (A1:A6) theo chiều *giảm dần*. Ghi nhận giá trị $Q_{tn\ 42\%}$ ở ô B6 ($Q_{tn\ 42\%} = 0,090909$).

	A	B
1	42	
2	40	
3	39	
4	38	
5	36	
6	20	0.090909

5. Kết luận:

- Loại giá trị 20% vì $Q_{tn\ 20\%} = 0,727 > Q_{lt} = 0,56$.
- Không loại giá trị 42% vì $Q_{tn\ 42\%} = 0,09 < Q_{lt} = 0,56$.

Bảng 1. Bảng tra chuẩn Dixon $Q_{\bar{P},n}$

n	$\bar{P} = 0,95$	$\bar{P} = 0,99$
3	0,94	0,99
4	0,77	0,89
5	0,64	0,76
6	0,56	0,70
7	0,51	0,64
8	0,48	0,58

2. Thống kê mô tả:

a) Khái niệm thống kê:

- Mean (giá trị trung bình):

Giá trị trung bình của mẫu được tính bởi biểu thức:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

- Standard Error of the Mean (độ lệch chuẩn của giá trị trung bình):

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

- Median (giá trị trung vị):

Là giá trị trung tâm của dãy dữ liệu. Nếu một dãy dữ liệu có n giá trị được sắp xếp từ nhỏ đến lớn thì giá trị trung vị là số thứ $(n + 1)/2$. Trong thí dụ sau, giá trị trung vị là số thứ 5:

1	2	3	4	5	6	7	8	9
200	201	202	203	<u>204</u>	206	207	207	209

- *Mode (giá trị yếu vị):*

Là giá trị có tần số xuất hiện cao nhất trong dãy dữ liệu.

- *Standard deviation (độ lệch chuẩn):* $S = \sqrt{S^2}$.

- *Sample variance (phương sai mẫu):* $S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}$

- *Kurtosis (giá trị KURT):*

Giá trị KURT diễn tả đặc điểm thuộc về đỉnh của dạng phân phối dữ liệu. Giá trị KURT có trị số dương khi dữ liệu phân phối tương đối có đỉnh, ngược lại, nó có giá trị âm khi dữ liệu phân phối tương đối phẳng.

$$KURT = \left\{ \frac{n(n+1)}{(n-1)(n-2)(n-3)} \sum \left(\frac{X_i - \bar{X}}{S} \right)^4 \right\} - \frac{3(n-1)^2}{(n-2)(n-3)}$$

- *Skewness (giá trị SKEW):*

Giá trị SKEW phản ánh mức độ bất đối xứng của dạng phân phối dữ liệu xung quanh giá trị trung bình. Giá trị SKEW có trị số dương khi dữ liệu phân phối bất đối xứng với đuôi nằm lệch về phía các giá trị dương. Ngược lại, nó có trị số âm khi dữ liệu phân phối bất đối xứng với đuôi nằm lệch về phía các giá trị âm.

$$SKEW = \frac{n}{(n-1)(n-2)} \sum \left(\frac{X_i - \bar{X}}{S} \right)^3$$

- *Range (khoảng quan sát):* $R = X_{\max} - X_{\min}$.

- *Minimum:* Giá trị nhỏ nhất trong dãy số liệu.

- *Maximum:* Giá trị nhỏ nhất trong dãy số liệu.

- *Sum:* Tổng giá trị dữ liệu, $= \sum_{i=1}^n X_i$.

- *Count:* Dung lượng của mẫu, $= n$.

b) Bài tập ứng dụng với Excel:

Thí dụ: Tính giới hạn tin cậy với mức $P = 0,95$, độ lệch chuẩn và hệ số biến động của hai dãy dữ liệu thí nghiệm 1 (TN1) và thí nghiệm 2(TN2).

TN 1	20 1	20 3	20 9	20 4	20 2	20 6	20 0	20 7	20 7
TN 2	15 1	15 3	25 9	15 4	20 2	25 6	15 0	25 7	25 7

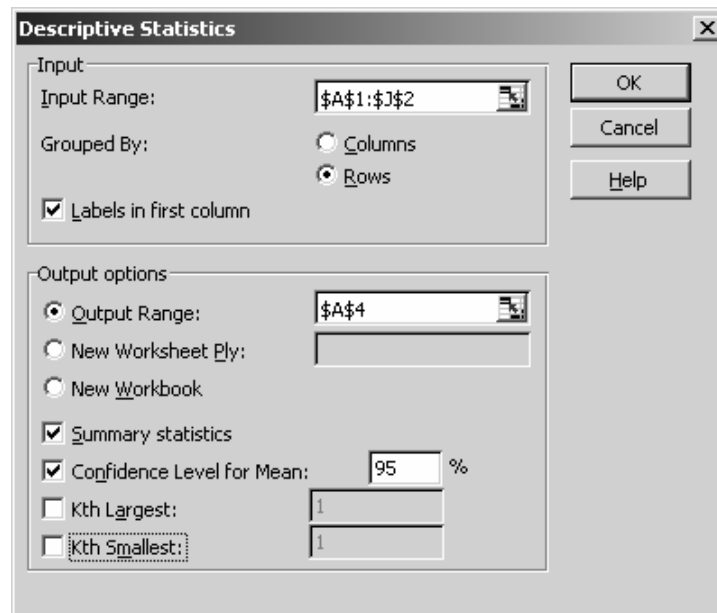
Các bước phân tích:

1. Nhập dữ liệu vào bảng tính:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	TN1	201	203	209	204	202	206	200	207	207
2	TN2	151	153	259	154	202	256	150	257	257

2. Áp dụng công cụ “*Descriptive Statistics*”:

- Chọn lệnh **Tools/Data Analysis**.
- Chọn chương trình **Descriptive Statistics** rồi Click **OK**.
- Trên hộp thoại **Descriptive Statistics** ấn định các thông số như minh họa:



Hộp thoại *Descriptive Statistics*

Từ đầu ra của Excel, tính thêm hệ số biến động $CV\% = \frac{S}{X} 100$: Tại ô **B20** trong bảng tính, nhập công thức **= (B10/B6)*100** . Sau đó dùng Drag Fill handle từ ô **B20** đến ô **D20**.

	A	B	C	D
3				
4	<i>TN1</i>		<i>TN2</i>	
5				
6	Mean	204.3333333	Mean	204.3333333
7	Standard Error	1.027402334	Standard Error	17.54992877
8	Median	204	Median	202
9	Mode	207	Mode	257
10	Standard Deviation	3.082207001	Standard Deviation	52.64978632
11	Sample Variance	9.5	Sample Variance	2772
12	Kurtosis	-1.330431342	Kurtosis	-2.423671859
13	Skewness	0.058546077	Skewness	0.020438933
14	Range	9	Range	109
15	Minimum	200	Minimum	150
16	Maximum	209	Maximum	259
17	Sum	1839	Sum	1839
18	Count	9	Count	9
19	Confidence Level(95.0%)	2.369194028	Confidence Level(95.0%)	40.47020829
20		1.508421045	#VALUE!	25.76661647

Kết quả phân tích

4. Trình bày kết quả:

Giá trị thống kê	TN1	TN2
Giới hạn tin cậy (P = 95%) $(\bar{X} \pm t_{p,f} S_{\bar{X}})$	204,33 ± 2,37	204,33 ± 40,47
Độ lệch chuẩn	3,08	52,65
Hệ số biến động	1,50%	25,77%

3. So sánh phương sai:

a) Khái niệm thống kê:

Trắc nghiệm so sánh hai phương sai thường được áp dụng để so sánh độ chính xác của hai phương pháp định lượng khác nhau (sử dụng chuẩn F - *F-Test*).

- *Giả thiết thống kê:*

$H_0: S_1^2 = S_2^2$: hai phương sai đồng nhất

$H_1: S_1^2 \neq S_2^2$: hai phương sai không đồng nhất

- *Giá trị thống kê:*

$$F_{\text{tn}} = \frac{S_I^2}{S_{II}^2} \quad S_I^2 > S_{II}^2$$

Với $f_I = n_I - 1$; $f_{II} = n_{II} - 1$.

- *Biện luận:*

Nếu $F_{\text{tn}} < F_{\text{lt}}(f_1, f_2)$: Chấp nhận giả thiết H_0 .

b) Bài tập ứng dụng với Excel:

Thí dụ: Một mẫu được phân tích bởi hai phương pháp A và B với kết quả được tóm tắt trong bảng sau:

A	6,4	5,2	4,8	5,2	4,3	4,4	5,1	5,8
B	2,6	3,5	3,4	3,2	3,4	2,8	2,9	2,8

Cho biết phương pháp chính xác hơn?

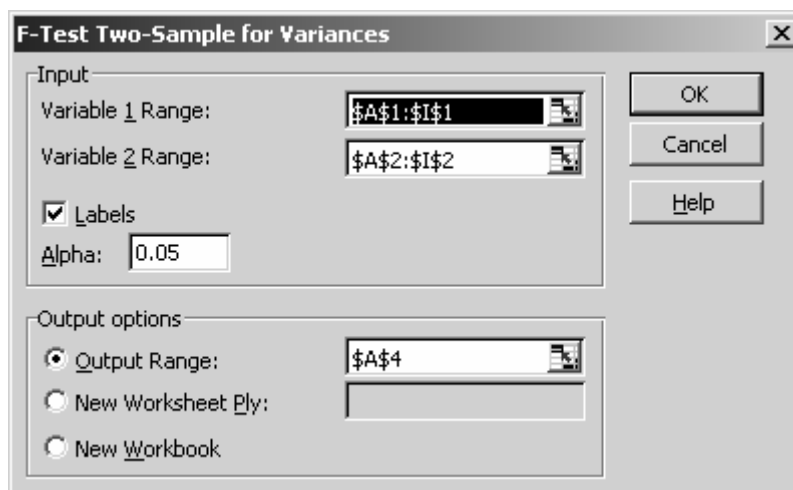
Các bước phân tích:

1. Nhập dữ liệu vào bảng tính:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	A	6.4	5.2	4.8	5.2	4.3	4.4	5.1	5.8
2	B	2.6	3.5	3.4	3.2	3.4	2.8	2.9	2.8

2. Áp dụng “*F-Test Two-Sample for Variances*”:

- Chọn lệnh **Tools/Data Analysis**.
- Chọn chương trình ***F-Test Two-Sample for Variances*** rồi Click **OK**.
- Trên hộp thoại ***F-Test Two-Sample for Variances*** ấn định các thông số như minh họa bên dưới.



Hộp thoại *F-Test Two-Sample for Variances*

6		<i>A</i>	<i>B</i>
7	Mean	5.15	3.075
8	Variance	0.485714286	0.116428571
9	Observations	8	8
10	df	7	7
11	F	4.171779141	
12	P(F<=f) one-tail	0.039514317	
13	F Critical one-tail	3.78704354	

Kết quả phân tích

Ghi chú:

df (*degree of freedom* - bậc tự do) : = f ;

F = F_{tn} ; F Critical one-tail = F_{lt}.

3. Biện luận:

H₀: S_A² = S_B² : Hai phương pháp có độ chính xác như nhau.

H₁: S_A² > S_B² : Độ chính xác của phương pháp B cao hơn A.

F_{tn} = 4,171 > F_{lt} = 3,787 ⇒ Bác bỏ giả thiết H₀.

Vậy độ chính xác của phương pháp B cao hơn phương pháp A.

4. So sánh giá trị trung bình với hai phương sai đồng nhất:

a) Khái niệm thống kê:

Trong trường hợp 2 mẫu nhỏ (n < 30) có phương sai đồng nhất, áp dụng chuẩn t-2 phương sai đồng nhất (t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances) để so sánh 2 giá trị trung bình.

Chú ý: Cần phải thực hiện kiểm tra 2 phương sai bằng F-Test.

- *Giả thiết:*

H₀ : $\bar{X}_1 = \bar{X}_2$: Sự sai khác của $\bar{X}_1$ và $\bar{X}_2$ mang tính ngẫu nhiên.

H₁ : $\bar{X}_1 \neq \bar{X}_2$: Sự sai khác của $\bar{X}_1$ và $\bar{X}_2$ mang tính hệ thống.

- *Giá trị thống kê:*

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \quad \text{với } S = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$f = n_1 + n_2 - 2$$

$t_{lt} = t_{p,f}$ (tra bảng hệ số Student)

- *Biện luận:*

Nếu $t_{tn} = t_{stat} < t_{lt} = t_{critical \text{ two-tail}}$: Chấp nhận giả thiết H_0 .

b) Bài tập ứng dụng với Excel:

Thí dụ: Để xác định hàm lượng photphat trong mẫu nước, người ta lấy 20 mẫu đồng nhất rồi thêm chất xúc tác vào 10 mẫu. Kết quả phân tích như sau:

Mẫu	1,10	0,99	1,05	1,01	1,02	1,07	1,10	0,98	1,03	1,12
Mẫu + XT	1,25	1,31	1,28	1,20	1,18	1,22	1,22	1,17	1,19	1,21

Theo bảng kết quả trên, chất xúc tác có ảnh hưởng đến kết quả phân tích không?

Các bước phân tích:

1. Nhập dữ liệu vào bảng tính:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Mẫu	1.1	0.99	1.05	1.01	1.02	1.07	1.1	0.98	1.03	1.12
2	Mẫu + XT	1.25	1.31	1.28	1.2	1.18	1.22	1.22	1.17	1.19	1.21

2. Áp dụng “*t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances*”:

- Chọn lệnh **Tools/Data Analysis**.

- Chọn chương trình **t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances** rồi Click **OK**.

- Trong hộp thoại **t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances**, ấn định các thông số như minh họa bên dưới.

t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances

Input

Variable 1 Range:

Variable 2 Range:

Hypothesized Mean Difference:

☒ Labels

Alpha:

Output options

☒ Output Range:

☐ New Worksheet Ply:

☐ New Workbook

OK Cancel Help

Hộp thoại *t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances*

6		Mẫu	Mẫu + XT
7	Mean	1.047	1.223
8	Variance	0.002401111	0.002001111
9	Observations	10	10
10	Pooled Variance	0.002201111	
11	Hypothesized Mean Difference	0	
12	df	18	
13	t Stat	-8.388352782	
14	P(T<=t) one-tail	6.19807E-08	
15	t Critical one-tail	1.734063592	
16	P(T<=t) two-tail	1.23961E-07	
17	t Critical two-tail	2.100922037	

Kết quả phân tích

3. Biện luận:

$H_0 : \bar{X}_1 = \bar{X}_2$: Mẫu và mẫu thêm xúc tác cho kết quả như nhau.

$H_1 : \bar{X}_1 \neq \bar{X}_2$: Xúc tác có ảnh hưởng đến kết quả phân tích.

$t_{\text{m}} = |t_{\text{stat}}| = 8,388 > t_{\text{lt}} = t_{\text{critical two-tail}} = 2,1$

$\Rightarrow$ Xúc tác có ảnh hưởng đến kết quả phân tích.

5. Phân tích phương sai một yếu tố:

a) Khái niệm thống kê:

Phép phân tích phương sai dùng để so sánh các giá trị trung bình của nhiều tập hợp mẫu, từ đó đánh giá sự ảnh hưởng của yếu tố cơ bản (gây ra sai số hệ thống) lên các giá trị trung bình.

- Mô hình:

$\begin{matrix} j \\ i \end{matrix}$	1	2	...	k
1	x_{11}	x_{21}		x_{k1}
2	x_{12}	x_{22}		x_{k2}
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\dots$	$\vdots$
n	x_{1n}	x_{2n}		x_{kn}
$\sum x_i = T_j$	T_1	T_2	$\dots$	T_k
$\bar{x}_j$	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\dots$	$\bar{x}_n$

$$N = \sum n_i \quad ; \quad T = \sum T_j$$

- Bảng ANOVA (Analysis of Variances):

Nguồn sai số (Source of variation)	Tổng biên phương (SS)	Bậc tự do (Degree of freedom - df)	Bình phương trung bình (MS)	Giá trị thống kê (F)
Yếu tố (Between Groups)	SSF	$\tilde{k} - 1$	$MSF = \frac{SSF}{k - 1}$	$F = \frac{MSF}{MSE}$
Sai số (Within Groups)	SSE	$\tilde{N} - k$	$MSE = \frac{SSE}{N - k}$	
Tổng cộng (Total)	SST	$\tilde{N} - 1$		

$$SST = \sum x_j^2 - \frac{T^2}{N}$$

$$SSF = \sum \frac{T_j^2}{n_j} - \frac{T^2}{N}$$

$$SSE = SST - SSF$$

- *Giả thiết thống kê:*

H_0 : Các giá trị trung bình tương đương nhau.

H_1 : Có ít nhất 2 giá trị trung bình khác nhau.

- *Giá trị thống kê:*

$$F_{tn} = F = \frac{MSF}{MSE}$$

- *Biện luận:*

$F_{tn} < F_{lt} = F_{P,k-1,N-k} = F_{critical}$: Chấp nhận giả thiết H_0 .

b) Bài tập ứng dụng với Excel:

Thí dụ: Hàm lượng alcaloid (mg) trong một loại dược liệu được thu hái từ 3 vùng khác nhau được trình bày trong bảng sau:

Vùng I	Vùng II	Vùng III
7,5	5,8	6,1
6,8	5,6	6,3
7,1	6,1	6,5
7,5	6,0	6,4
6,8	5,7	6,5
6,6		6,3
7,8		

Hàm lượng alcaloid có khác nhau theo vùng không? ($P = 0,95$)

Các bước phân tích:

1. Nhập dữ liệu vào bảng tính

	A	B	C
1	Vùng I	Vùng II	Vùng III
2	7.5	5.8	6.1
3	6.8	5.6	6.3
4	7.1	6.1	6.5
5	7.5	6	6.4
6	6.8	5.7	6.5
7	6.6		6.3
8	7.8		

2. Áp dụng “Anova: Single Factor”:

- Chọn lệnh **Tools/Data Analysis**.
- Chọn chương trình **Anova: Single Factor** rồi Click **OK**.
- Trong hộp **Anova: Single Factor**, ấn định các thông số như minh họa:

Hộp thoại Anova: Single Factor

12	SUMMARY						
13	<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>		
14	Vùng I	7	50.1	7.157143	0.202857		
15	Vùng II	5	29.2	5.84	0.043		
16	Vùng III	6	38.1	6.35	0.023		
17							
18							
19	ANOVA						
20	<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
21	Between Groups	5.326968	2	2.663484	26.56148	1.18E-05	3.68232
22	Within Groups	1.504143	15	0.100276			
23							
24	Total	6.831111	17				

Kết quả phân tích

3. Biện luận:

$$F_{\text{m}} = F = 26,56 > F_{\text{crit}} = 3,68$$

$\Rightarrow$ Bác bỏ H_0 . Vậy hàm lượng alcaloid khác nhau theo vùng.

6. Hồi quy tuyến tính đơn giản:

a) Khái niệm thống kê:

$$Y = ax + b$$

$$a = \frac{k \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{k \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad y \text{ là biến số phụ thuộc.}$$

$$b = \frac{\sum y_i - a \sum x_i}{k} \quad x \text{ là biến số độc lập.}$$

* Bảng ANOVA:

Nguồn sai số (Source of variation)	Bậc tự do (Degree of freedom - df)	Tổng bình phương (SS)	Bình phương trung bình (MS)	Giá trị thống kê (F)
Hồi quy (Regression)	1	SSR	MSR = SSR	$F = \frac{MSR}{MSE}$
Sai số (Residual)	$k - 2$	SSE	$MSE = \frac{SSE}{k - 2}$	
Tổng cộng (Total)	$k - 1$	SST		

* R^2 (R-square):

$$R^2 = \frac{SSR}{SST}$$

* S_Y

$$S_Y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - b \sum y_i - a \sum x_i y_i}{k - 2}} \quad (\text{standard error})$$

* Chuẩn t:

- Giả thiết thống kê:

H_0 : Hệ số hồi quy không có ý nghĩa.

H_1 : Hệ số hồi quy có ý nghĩa.

- Giá trị thống kê:

$$t_{tn} = t_{stat}$$

Nếu $t_{tn} < t_{p,k-2}$: Chấp nhận giả thiết H_0 .

* Chuẩn F:

- Giả thiết thống kê:

H_0 : Phương trình hồi quy không thích hợp.

H_1 : Phương trình hồi quy thích hợp.

- Giá trị thống kê:

$$F_{tn} = F$$

$$F_{lt} = F_{p,1,k-2}$$

Nếu $F_{tn} < F_{lt}$: Chấp nhận giả thiết H_0 .

b) Bài tập ứng dụng với Excel:

Thí dụ: Lập đồ thị chuẩn độ xác định nồng độ Fe^{2+} trong nước bằng phương pháp trắc quang cho kết quả sau:

Nồng độ Fe ($\square$ g/ml)	0,20	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
Mật độ quang A	0,039	0,087	0,177	0,354	0,537	0,710	0,857

Hãy lập phương trình đường hồi quy kèm theo các đặc trưng cần thiết ($P = 0,95$).

Các bước phân tích:

1. Nhập dữ liệu vào bảng tính:

Với chương trình này ta phải nhập dữ liệu dạng cột:

	A	B
1	Nồng độ Fe (μ g/ml)	Mật độ quang A
2	X	Y
3	0.2	0.039
4	0.5	0.087
5	1	0.177
6	2	0.354
7	3	0.537
8	4	0.71
9	5	0.857

2. Áp dụng “Regression”:

- Chọn lệnh **Tools/Data Analysis**.
- Chọn chương trình **Regression** rồi Click **OK**.
- Trong hộp **Regression**, ấn định các thông số như minh họa:

Hộp thoại Regression

11	SUMMARY OUTPUT								
12									
13		<i>Regression Statistics</i>							
14	Multiple R		0.9995679						
15	R Square		0.99913598						
16	Adjusted R Square		0.99896318						
17	Standard Error		0.01021325						
18	Observations		7						
19									
20	ANOVA								
21		<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>			
22	Regression	1	0.6031142	0.60311416	5781.91768	7.4528E-09			
23	Residual	5	0.0005216	0.00010431					
24	Total	6	0.6036357						
25									
26		<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95.0%</i>	<i>Upper 95.0%</i>
27	Intercept	0.00569646	0.006406	0.88923727	0.41460522	-0.0107707	0.022164	-0.01077	0.022164
28	X	0.17332005	0.0022794	76.0389222	7.4528E-09	0.167460771	0.179179	0.167461	0.179179

Kết quả phân tích

3. Biện luận

- Chuẩn t:
- + Hệ số a:

$$t_{\text{tn}} = t_{\text{stat}} = 76,039 > t_{0,95;5} = 2,57 \text{ (P-value} = 7,45 \cdot 10^{-9} < \alpha = 0,05)$$

$\Rightarrow$ Hệ số a có ý nghĩa.

+ Hệ số b :

$$t_{\text{tn}} = t_{\text{stat}} = 0,889 < t_{0,95;5} = 2,57 \text{ (P-value} = 0,414 > \alpha = 0,05)$$

$\Rightarrow$ Hệ số b không có ý nghĩa, $b = 0$.

- Chuẩn F:

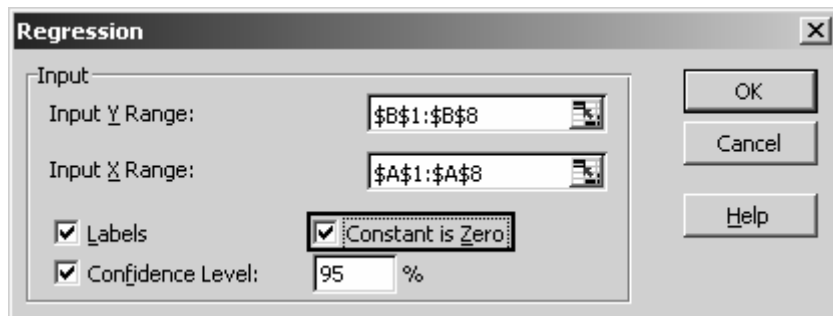
$$F_{\text{tn}} = F = 5781,92 > F_{\text{lt}} = F_{0,95;1;5} = 6,61$$

$$(F_{\text{sig}} = 7,45 \cdot 10^{-9} < \alpha = 0,05)$$

$\Rightarrow$ Phương trình hồi quy thích hợp.

Trong trường hợp này phải tìm các hệ số của phương trình $Y' = a' \cdot x$:

+ Tại hộp thoại **Regression**, chọn thêm mục **Constant is zero**.



+ Click **Yes** ở hộp thoại kế tiếp.

4. Trình bày kết quả:

$$Y' = 0,175x \quad \text{GHTC}(a') = 0,175 \pm 0,003$$

$$S_{Y'} = 0,0100$$

$$S_{a'} = 0,0013$$

$$R^2 = 0,99964$$

7. Hồi quy tuyến tính đa tham số:

a) Khái niệm thống kê:

* Phương trình tổng quát:

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n$$

* Bảng ANOVA:

Nguồn sai số (Source of variation)	Bậc tự do (df)	Tổng bình phương (SS)	Bình phương trung bình (MS)	Giá trị thống kê (F)
Hồi quy (Regression)	n	SSR	$MSR = \frac{SSR}{n}$	$F = \frac{MSR}{MSE}$

Sai số (Residual)	$k - n - 1$	SSE	$MSE = \frac{SSE}{k - n - 1}$
Tổng cộng (Total)	$k - 1$	$SST = SSR + SSE$	

* Giá trị thống kê:

- Giá trị R bình phương:

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = \frac{n.F}{(k - n - 1) + k.F} \quad (R^2 \geq 0,81 \text{ là khá tốt})$$

- Giá trị R^2 được hiệu chỉnh (Adjust R-square):

$$R^2 = \frac{(k - 1)R^2 - n}{k - n - 1} = R^2 - \frac{n(1 - R^2)}{k - n - 1}$$

- Độ lệch chuẩn S_Y (Standard error):

$$S_Y = \sqrt{\frac{SSE}{k - n - 1}}$$

* Chuẩn t:

Đặt giả thiết thống kê và biện luận giống như hồi quy tuyến tính đơn giản (bậc tự do $f = k - n - 1$).

* Chuẩn F:

Đặt giả thiết thống kê và biện luận giống như hồi quy tuyến tính đơn giản (bậc tự do $f_1 = n, f_2 = k - n - 1$).

b) Bài tập ứng dụng với Excel:

Thí dụ: Người ta dùng 3 mức nhiệt độ gồm 105, 120 và 135°C kết hợp với 3 khoảng thời gian là 15, 30 và 60 phút để thực hiện một phản ứng tổng hợp. Các hiệu suất của phản ứng (%) được trình bày trong bảng sau:

Thời gian (phút)	Nhiệt độ (°C)	Hiệu suất (%)
X_1	X_2	Y
15	105	1,87
30	105	2,02
60	105	3,28
15	120	3,05
30	120	4,07
60	120	5,54
15	135	5,03
30	135	6,45
60	135	7,25

Hãy cho biết yếu tố nhiệt độ và yếu tố thời gian có liên quan tuyến tính với hiệu suất của phản ứng tổng hợp? Nếu có thì ở điều kiện nhiệt độ 115°C trong 50 phút thì hiệu suất phản ứng sẽ là bao nhiêu? ($P = 0,95$).

Các bước phân tích:

1. Nhập dữ liệu vào bảng tính (dạng cột).
2. Áp dụng “Regression” tương tự như với hồi quy tuyến tính đơn giản.

⇒ Phương trình hồi quy $Y = f(X_1, X_2)$.

3. Biện luận:

- Hệ số a_0 :

$$t_{tn} = |t_{stat}| = 11,53 > t_{0,95;6} = 2,45 \quad (P_V = 2,56 \cdot 10^{-5} < \alpha = 0,05)$$

⇒ Hệ số a_0 có ý nghĩa.

- Hệ số a_1 :

$$t_{tn} = t_{stat} = 7,58 > t_{0,95;6} = 2,45 \quad (P_V = 0,0027 < \alpha = 0,05)$$

⇒ Hệ số a_1 có ý nghĩa.

- Hệ số a_2 :

$$t_{tn} = t_{stat} = 14,33 > t_{0,95;6} = 2,45 \quad (P_V = 7,23 \cdot 10^{-6} < \alpha = 0,05)$$

⇒ Hệ số a_2 có ý nghĩa.

- Phương trình hồi quy:

$$F_{tn} = F = 131,39 > F_{0,95} = 5,14 \quad (F_S = 1,11 \cdot 10^{-5} < \alpha = 0,05)$$

⇒ Phương trình hồi quy thích hợp.

$$Y = -12,7 + 0,04X_1 + 0,13X_2$$

$$S_Y = 0,3296 \quad S_{a_0} = 1,1016$$

$$R^2 = 0,97768 \quad S_{a_1} = 0,0059$$

$$S_{a_2} = 0,0090$$

BÀI TẬP

1. Hàm lượng Diazinon (%) được chiết bằng các dung môi khác nhau. Hãy kiểm định xem có sự khác biệt đáng kể không ($P=0,95$)

Eter dầu hỏa:	97,6	96,5	95,4	98,8	99,1	96,2	97,8
HCl 9M;	76,7	71,2	73,8	73,5	79,4	77,4	79,8
HBr 40%:	97,4	98,5	96,7	98,2	99,6	92,9	96,7
H ₂ SO ₄ 40%:	77,1	83,9	78,4	78,1	77,8	79,2	76,9

2. Lập đồ thị chuẩn độ xác định nồng độ PO_4^{3-} trong nước bằng phương pháp trắc quang cho kết quả sau:

Nồng độ PO_4^{3-} ($\square$ g/ml)	1	2	4	6	8	10	12
Mật độ quang A	0,039	0,087	0,167	0,254	0,337	0,401	0,485

Hãy lập phương trình đường hồi quy kèm theo các đặc trưng cần thiết ($P = 0,95$).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 10-Doerffel – Thống kê trong hóa học phân tích – NXB ĐH&THCN – 1983
11-Cù Thành Long – Giáo trình “xử lý thống kê trong thực nghiệm hóa học” – ĐH Tổng hợp TP HCM 1991
12-Đặng văn Giáp – Phân tích dữ liệu khoa học bằng chương trình MS Excel – NXB GD – 1997
13-Đặng Hùng Thắng – Thống kê và ứng dụng – NXB GD – 1999

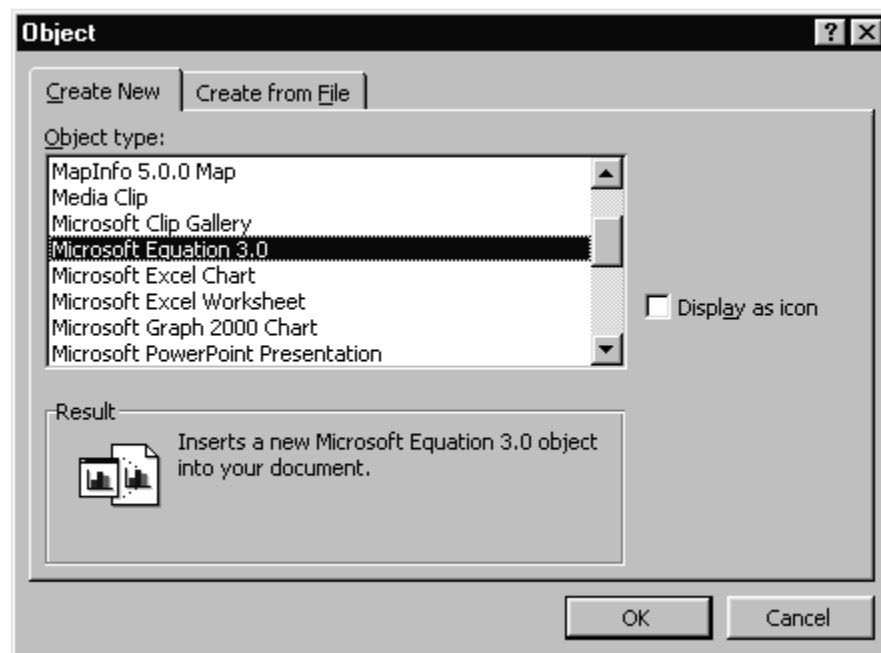
Chương 2: CHƯƠNG TRÌNH MS EQUATION

I. CỬA SỔ ỨNG DỤNG.

1. Cách mở cửa sổ:

Thường ta mở cửa sổ ứng dụng Equation Editor từ cửa sổ Word:

- Nhấp lần lượt menu *Insert* và lệnh *Object*.
- Chọn và nhấn nút lệnh OK, hoặc, nhấp đúp vào tập tin tên *Microsoft Equation 3.0*.

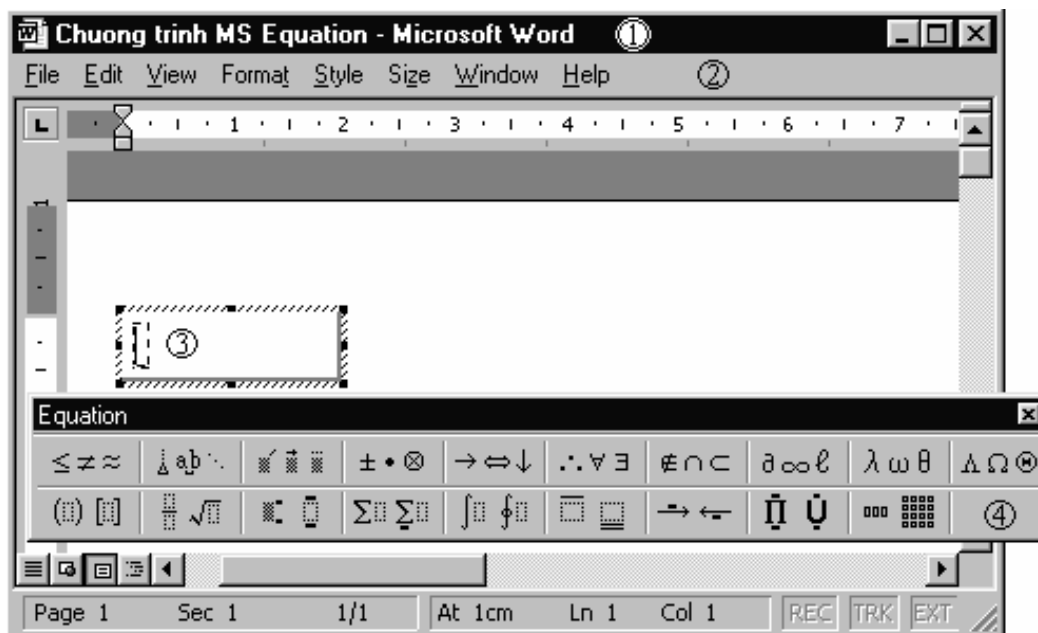


Hộp thoại *Object*

Một cửa sổ mới xuất hiện, nó vẫn mang tiền đề Microsoft Word nhưng thanh menu và thanh công cụ đã biến đổi theo chương trình Equation.

2. Đặc điểm của cửa sổ:

Cửa sổ Equation khi mở từ Word có dạng như sau:



1. Thanh tiêu đề (MS WORD)

3. Vị trí soạn thảo

2. Thanh menu (Equation)

4. Thanh công cụ (Equation)

Cửa sổ Equation lồng vào cửa sổ Word

3. Cách đóng cửa sổ:

Ta có nhiều cách để đóng cửa sổ Equation (và trở về cửa sổ Word):

- Nhấp chuột vào một vị trí bất kỳ trong văn bản và vùng soạn thảo của Equation.
- Nhấn phím ESC (Escape).

II. THANH MENU.

1. Menu File:

Hoàn toàn giống như menu File của MS WORD.

2. Menu Edit:

Rút gọn từ menu Edit của MS WORD, chỉ còn có các lệnh thông thường: *Undo*, *Cut*, *Copy*, *Paste* và hai lệnh *Clear* và *Select All*.

3. Menu View:

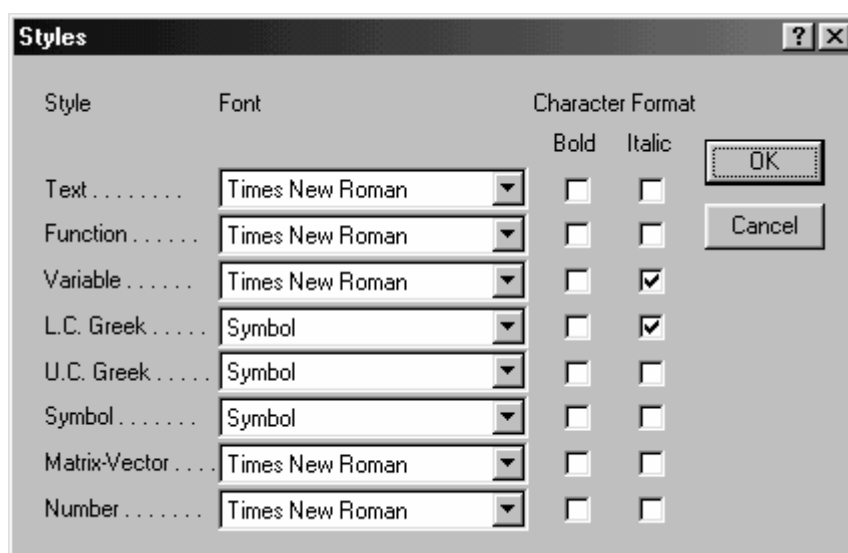
- ↪ **100%, 200%, 400%:** phóng to biểu thức với tỉ lệ bốn lần hay hai lần khi cần xem rõ các chi tiết quá nhỏ (mặc định là 100% - bình thường)
- ↪ **Zoom:** hiển thị biểu thức với các tỉ lệ từ 1 đến 400%.
- ↪ **Toolbar:** ẩn hay hiển thị thanh công cụ.
- ↪ **Redraw:** hiển thị lại biểu thức với kích thước hiện tại.
- ↪ **Show All:** hiển thị hay ẩn các ký hiệu đặc biệt.

4. Menu Format:

- ↪ **Align Left:** canh các ký tự về bên trái.
- ↪ **Align Center:** canh các ký tự về giữa.
- ↪ **Align Right:** canh các ký tự về bên phải.
- ↪ **Align At =:** canh các ký hiệu tương quan ($=$, $<$, $>$...).
- ↪ **Align At .:** canh các dấu chấm hay dấu phẩy của số lẻ thập phân.
- ↪ **Matrix...:** cho phép sửa đổi các chi tiết trong một ma trận đã thành lập.
- ↪ **Spacing...:** cho phép sửa đổi khoảng cách giữa các thành phần trong biểu thức.

5. Menu Style:

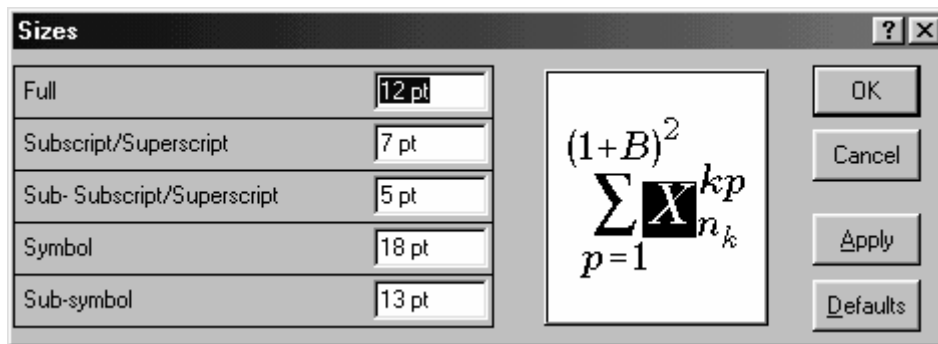
- ↪ **Math:** ấn định kiểu ký hiệu toán học đối với các ký tự được chọn hay được gõ tiếp theo sau. Tra đa số trường hợp, ta nên chọn kiểu *Math* vì nó tự động phân biệt giữa hàm số và biến số.



Hộp thoại *Style*

- ↪ **Text:** ấn định kiểu văn bản đối với các ký tự được chọn. Khi chọn lệnh này ta sẽ dễ dàng gõ các ký tự từ bàn phím. **Chú ý:** *Ta không thể gõ tiếng Việt với font chữ Unicode (như Times New Roman, ...) trong các biểu thức của Equation.*
- ↪ **Function:** ấn định kiểu ký hiệu hàm số đối với các ký tự được chọn, khi mà Equation không thể nhận một số ký tự như là hàm số trong chuỗi ký tự.
- ↪ **Variable:** ấn định kiểu ký hiệu biến số đối với các ký tự được chọn, khi mà Equation nhận sai một số ký tự là hàm số trong chuỗi ký tự.
- ↪ **Greek:** ấn định kiểu chữ Hy Lạp đối với các ký tự được chọn.
- ↪ **Matrix-Vector:** ấn định kiểu ký hiệu ma trận - vector đối với các ký tự được chọn.
- ↪ **Other:** ấn định font, cỡ và kiểu chữ đối với các ký tự được chọn.
- ↪ **Define:** ấn định một cách hệ thống tất cả các kiểu đã nói trên.

6. Menu Size:



Hộp thoại Sizes

- ↪ **Full:** ấn định cỡ chữ thường (mặc định là 12 pt) đối với các ký tự được chọn.
- ↪ **Subscript/Superscript:** ấn định cỡ chữ chỉ số trên và chỉ số dưới (7 pt).
- ↪ **Sub- Subscript/Superscript:** ấn định cỡ chữ chỉ số trên và chỉ số dưới cỡ nhỏ (5 pt).
- ↪ **Symbol:** ấn định cỡ chữ (18 pt) cho các ký hiệu toán học.
- ↪ **Sub-symbol:** ấn định cỡ chữ (12 pt) cho các ký hiệu toán học khi ở dạng chỉ số trên.

7. Menu Help:

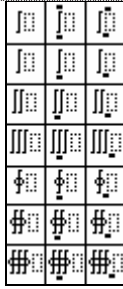
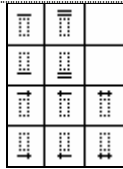
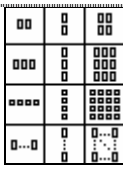
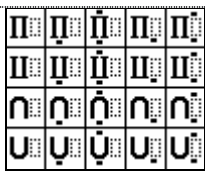
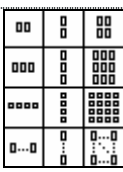
- ↪ **Equation Editor Help Topics:** Hiển thị các chủ đề trợ giúp.
- ↪ **About Equation Editor:** Giới thiệu số phiên bản và bản quyền của chương trình.

III. TÍNH NĂNG KỸ THUẬT.

1. Thanh ký hiệu:

Là hàng trên của thanh công cụ, gồm hơn 150 ký hiệu mà đa số chúng không có trong bảng font Symbol thông dụng. Ta chèn một ký hiệu nào đó vào biểu thức bằng cách nhấp một nút trên thanh ký hiệu rồi nhấp vào ký hiệu mình cần trong ngăn mở ra dưới nút ấy.

≤ ≠ ≈ Ký hiệu tương quan Gồm các ký hiệu về sự khác nhau ($\neq$, $\leq$ và $\geq$). sự tương đương ($\cong$, $\approx$ và $\equiv$)... Các ký hiệu về sự bằng nhau ($=$), lớn hơn ($>$) và nhỏ hơn ($<$) có thể được gõ từ bàn phím nên không có sẵn.	≠ ≠ ≠ ≠ ≠ ≠ ≠ ≠ ≠ ≠ ≠ ≠ ≠ ≠ ≠ ≠
⏟ ⏟ ⏟ Ký hiệu canh chữ, chèn khoảng cách... Gồm các ký hiệu canh trái/phải ($\leftarrow$), chèn khoảng cách ($\leftarrow$, $\leftarrow$, $\leftarrow$, $\leftarrow$, $\leftarrow$ và $\leftarrow$) và ba chấm ngang/dọc/chéo ($\dots$, $\dots$, $\dots$ và $\dots$)	⏟ ⏟ ⏟ ⏟ ⏟ ⏟ ⏟ ⏟ ⏟ ⏟ ⏟ ⏟ ⏟ ⏟ ⏟ ⏟
⌈ ⌋ ⌈ ⌋ ⌈ ⌋ Dấu phụ Gồm các dấu ($-$, $\wedge$, $\leftarrow$, $\rightarrow$, $\leftrightarrow$...) để thêm vào các ký hiệu toán học	⌈ ⌋ ⌈ ⌋ ⌈ ⌋ ⌈ ⌋ ⌈ ⌋ ⌈ ⌋ ⌈ ⌋ ⌈ ⌋
± • ⊗ Toán tử Gồm các ký hiệu về số học ($\pm$, $\mp$, $\times$, $\div$ và $\cdot$), đại số ($*$, $\bullet$, $\otimes$ và $\oplus$)...	± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ±
→ ⇌ ↓ Mũi tên Gồm các loại ký hiệu mũi tên	→ → → → → → → → → → → → → → → →
∴ ∇ ∃ Ký hiệu logic Gồm các ký hiệu có ý nghĩa đặc thù như “do đó” ($\therefore$), “bởi vì” ($\because$), “mọi” ($\forall$)...	∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴

 Khung mẫu tích phân Gồm 21 loại khung mẫu dạng tích phân từ đơn giản đến phức tạp	
 Khung mẫu mang gạch trên hay dưới Gồm các khung mẫu có gạch trên hay gạch dưới	
 Khung mẫu mũ tên có ghi chú Gồm 6 loại mũ tên có ghi chú	
 Khung mẫu tích số/lý thuyết tập hợp Gồm các khung mẫu dạng tích số, đồng tích số, giao và hội	
 Khung mẫu ma trận Gồm các khung mẫu để trình bày vectơ, định thức hay ma trận	

IV. BÀI TẬP ỨNG DỤNG.

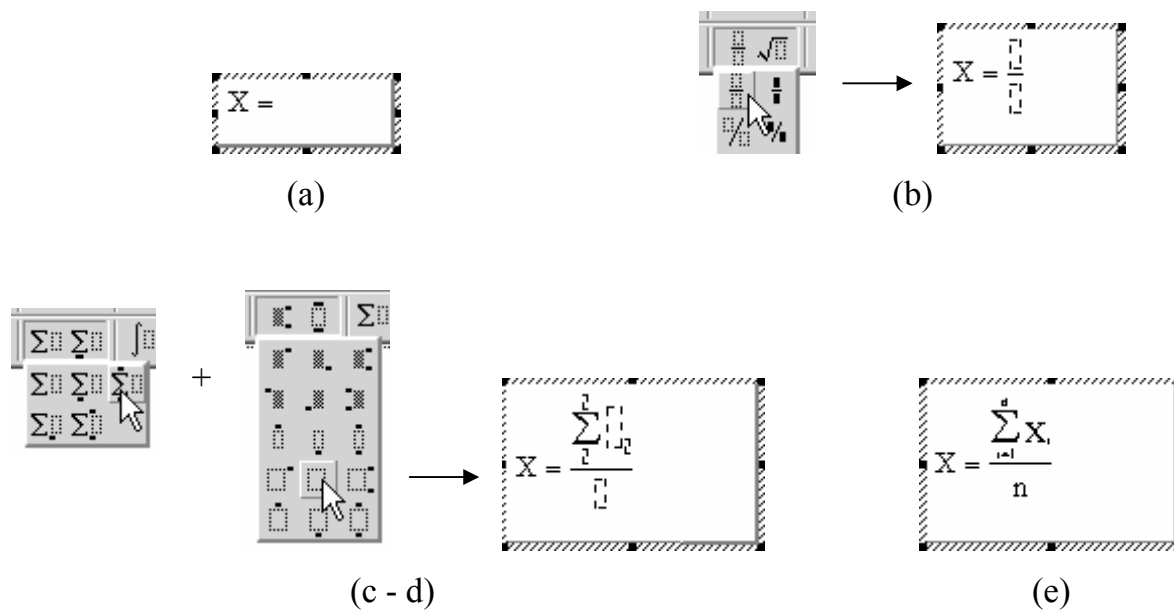
1. Bài tập 1:

Giá trị trung bình:

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

- Khởi động Equation và gõ “X = ”.
- Nhấp nút khung mẫu phân số và chọn dạng phân số.
- Nhấp nút khung tổng số và chọn ký hiệu tổng số.
- Đặt con nháy sau dấu sigma trên tử số, nhấp nút khung mẫu chỉ số, chọn khung mẫu chỉ số dưới.
- Điền các chi tiết vào ô trống.
- Hoàn thiện: chọn chữ X, nhấp nút ký hiệu dấu phụ rồi chọn ký hiệu gạch trên.
- Thoát khỏi Equation.

Sau đây là hình minh họa cho một số bước quan trọng:



2. Bài tập 2:

Độ lệch chuẩn:

$$S = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \left\{ \sum_{i=1}^n X_i^2 - n\bar{X}^2 \right\}}$$

3. Bài tập 3:

Độ dốc của phương trình hồi quy:

$$B = \frac{\sum xy - (\sum x)(\sum y)/N}{\sum x^2 - (\sum x)^2/N}$$

4. Bài tập 4:

Hàm tích phân:

$$\Phi(\alpha, \beta) = \int_0^\alpha \int_0^\beta e^{-(x^2-y^2)} dx dy$$

5. Bài tập 5:

Ma trận:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix}$$

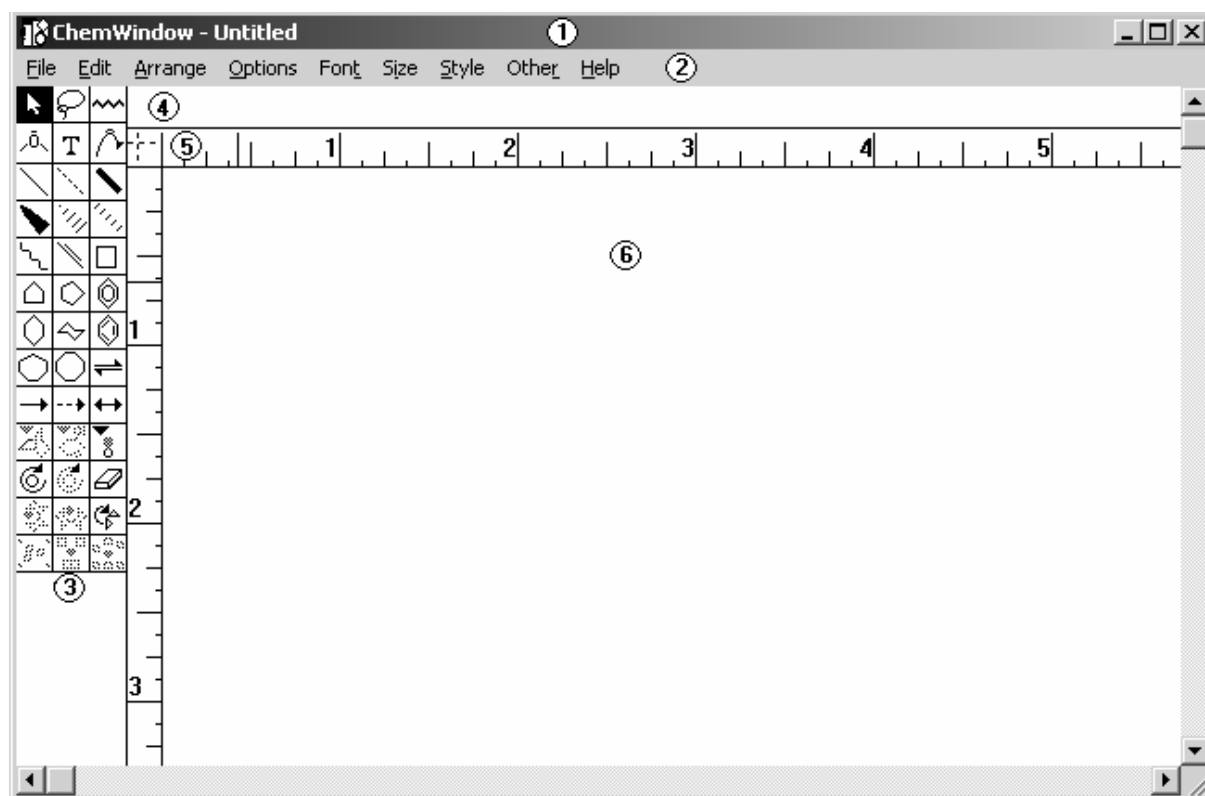
TÀI LIỆU THAM KHẢO

14-Đặng văn Giáp – Soạn thảo văn bản khoa học bằng kỹ thuật vi tính – NXB GD – 1997

Chương 3: CHƯƠNG TRÌNH CHEMWIN

A. CHƯƠNG TRÌNH CHEMWIN 3

I. CỬA SỐ ỨNG DỤNG.



Cửa sổ chương trình *ChemWin 3*

- | | |
|------------------|---------------------|
| 1. Thanh tiêu đề | 4. Thanh trạng thái |
| 2. Thanh menu | 5. Thước |
| 3. Thanh công cụ | 6. Vùng soạn thảo |

II. THANH MENU.

1. Menu *File*:

Ngoài các lệnh thông thường (*New*, *Open*, *Save*, *Save As*, *Print Preview*, *Print* và *Exit*), còn có:

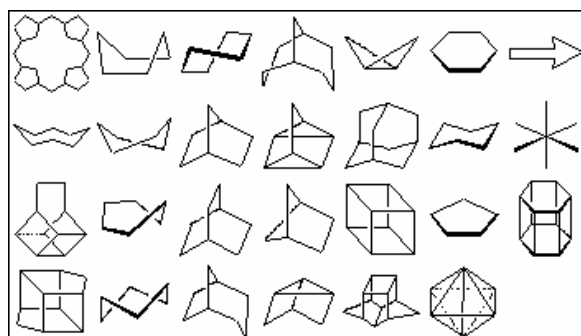
↪ **Revert to Saved** : Trả tập tin về tình trạng như lần được lưu sau cùng.

↪ **Import** : Nhập hình từ các nguồn khác.

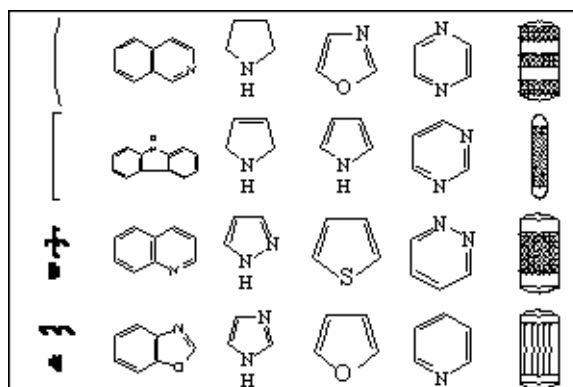
↪ **Export** : Xuất hình sang các nguồn khác.

↪ **Load Album** : Mở tập tin mẫu (ALBUM.CW2). Sau khi tập mẫu được mở thì công cụ sau đây  sẽ hiện lên nét đậm. Ta chỉ cần nhấp lên nút công cụ nêu trên để mở tập mẫu và chọn.

↪ **Load Templates** : Nạp trang mẫu (TEMPLATE.CW2). Sau khi trang mẫu được nạp thì nút công cụ sau đây  sẽ hiện lên nét đậm. Ta chỉ cần nhấp lên nút công cụ nêu trên để mở trang mẫu và chọn.



Template.cw2



Album.cw2

Ghi chú: Trang mẫu và tập tin nằm trong thư mục cài đặt chương trình (thường là C:\Program Files\Chem3Wind, C:\PROGRA~1\CHEM3W~1).

2. Menu *Edit*:

Ngoài các lệnh thông thường (*Undo*, *Redo*, *Cut*, *Copy*, *Paste*, *Paste Special*, và *Close*), còn có:

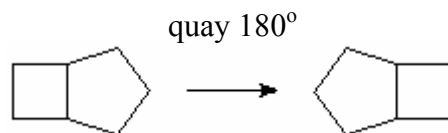
- ⇒ **Paste Structure** : Dán các hình (được tạo bởi các chương trình khác như ISIS/DRAW hay MS DRAW và đã được đưa vào - clipboard) lên cửa sổ làm việc.
- ⇒ **Select All** : Chọn tất cả hình vẽ cùng một lúc.
- ⇒ **Join** : Ghép hai các cấu trúc lại làm một.
- ⇒ **Show Clipboard** : Hiện thị nội dung của clipboard.

Edit	
Undo	Ctrl+Z
Redo	
Cut	Ctrl+X
Copy	Ctrl+C
Paste	Ctrl+V
Paste Structure	
Clear	Del
Select All	Ctrl+A
Join	Ctrl+J
Show Clipboard	

3. Menu *Arrange*:

- ⇒ **Bring to Front** : Mang hình được chọn lên phía trên.
- ⇒ **Bring to Back** : Mang hình được chọn xuống phía dưới.
- ⇒ **Group** : Gộp nhiều hình được chọn làm một Tương tự: nhấp nút công cụ gộp hình .
- ⇒ **Ungroup** : Trả tự do các hình đã gộp.
- ⇒ **Rotate** : Quay hình được chọn với một góc xác định.

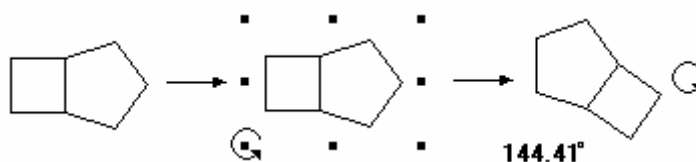
Arrange	
Bring To Front	
Send To Back	
Group	Ctrl+G
Ungroup	Ctrl+U
Rotate...	Ctrl+R
Scale...	Ctrl+S
Free Rotate	
Flip Horizontal	
Flip Vertical	
Space Objects...	Ctrl+K
Align Objects...	F11



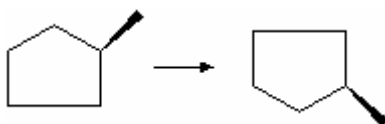
- ⇒ **Scale** : Điều chỉnh kích cỡ hình được chọn với một tỉ lệ nhất định. Tương tự: Drag từ một góc của khung chọn.



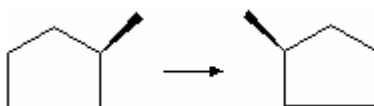
- Free Rotate** : Quay tự do hình được chọn. Tương tự: nhấp nút công cụ quay tự do  rồi Drag con trỏ quay tròn .



↪ **Flip Horizontal** : Làm cho hình được chọn đối xứng ngang qua mặt phẳng ngang. Tương tự: nhấp nút công cụ đối xứng ngang .



↪ **Flip Vertical** : Làm cho hình được chọn đối xứng dọc qua mặt phẳng dọc. Tương tự: nhấp nút công cụ đối xứng dọc .



↪ **Space Objects** : Tạo khoảng trống giữa các đối tượng được chọn, ví dụ giữa hình và tên, đơn vị là điểm (point, pi).

↪ **Align Objects** : Canh các hình được chọn theo chiều dọc (trái, giữa và phải) hay ngang (dưới, giữa và trên).

4. Menu Options:

↪ **Show/Hide Label Panel** : Ẩn hay hiện ô ghi chữ hay ký hiệu phân tử.

↪ **Show/Hide Reduced View** : Ẩn hay hiện cửa sổ thu nhỏ.

↪ **Floating/Window Palette** : Cho phép di chuyển hoặc khóa thanh công cụ.

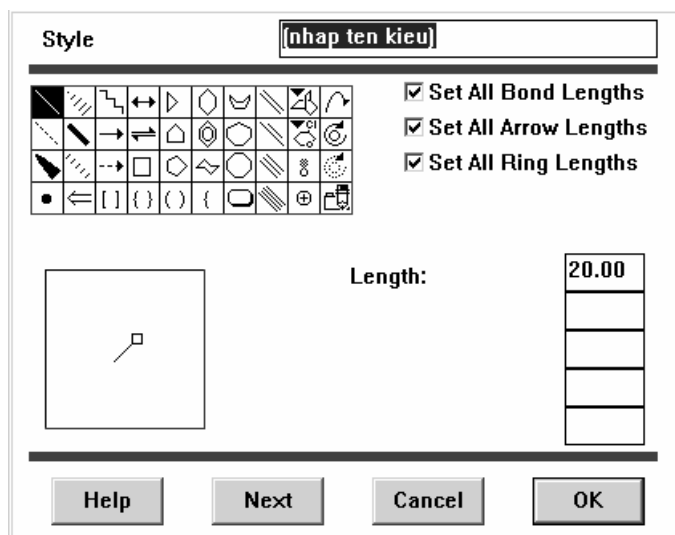
↪ **Color** : Thay đổi màu vẽ các hình của ChemWin 3 (không tác dụng với các hình vẽ từ các nguồn khác). Các màu có thể dùng là đen, vàng, tím, đỏ, chàm, xanh lá, xanh dương và trắng.

↪ **Fill** : Tô màu hình vẽ được chọn.

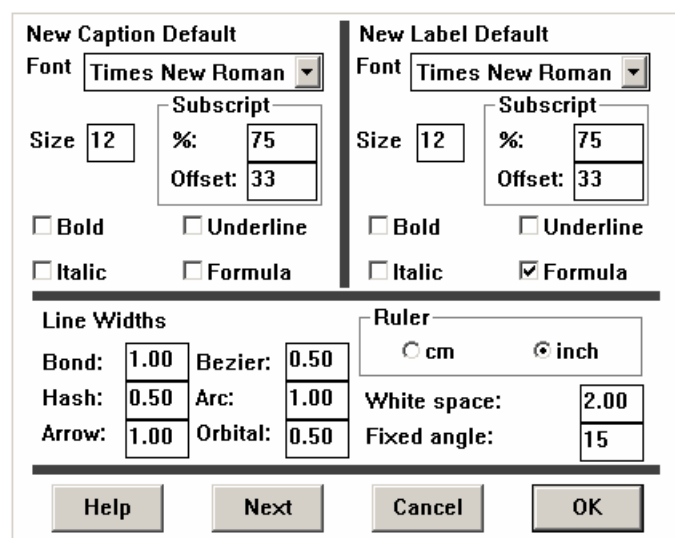
↪ **Line Width** : Thay đổi cỡ nét vẽ của phần nối đơn hay đoạn thẳng được chọn.

↪ **Create Style** : Thay đổi các thông số cho hình vẽ và font chữ để sử dụng về sau.

➤ Thay đổi thông số cho công cụ vẽ. Mỗi công cụ có thông số khác nhau...



➤ Định lại font chữ và các thông số khác:



5. Menu *Font*:

Cho phép thay đổi font chữ của văn bản.

6. Menu *Size*:

Cho phép đổi cỡ chữ văn bản.

7. Menu *Style*:

Gồm các lệnh thay đổi kiểu dáng của văn bản:

↵ **Plain Text** : Đổi chữ về kiểu bình thường.

↵ **Bold** : Đổi chữ về kiểu đậm.

↵ **Italic** : Đổi chữ về kiểu nghiêng.

↵ **Subscript** : Đổi chữ về kiểu chỉ số dưới.

↗ **Superscript** : Đổi chữ về kiểu chỉ số trên.

↗ **Formula** : Ấn định kiểu công thức hóa học cho văn bản, khi đó các dấu cộng và trừ sau các số sẽ thành chỉ số trên, các ký số đều thành chỉ số dưới.

Ghi chú: Các lệnh trong menu **Font**, **Size** và **Style** chỉ có tác dụng trên phần văn bản đang được chọn hoặc văn bản sắp được nhập vào.

8. Menu *Other*:

↗ **Check Syntax** : Kiểm tra cấu trúc về cấu tạo hóa học.

↗ **Make Stick Structure** : Thành lập cấu trúc hình que. Một cấu trúc có thể được vẽ dưới hai dạng:

a) Cấu trúc có hình que, trên đó mỗi vị trí ứng với một nguyên tử;

b) Cấu trúc hình học với những nhóm chức gồm các nguyên tố không kể hydrogen, ví dụ COOH hay CH₂NH₂. Các phần mềm mô hình hóa phân tử (modeling software) cần cấu trúc hình que.

↗ **Clean Up** : Thay đổi một ít chiều dài liên kết (không kể các liên kết trong vòng), hữu ích trong việc sửa chữa cấu trúc lấy từ nguồn khác.

↗ **Periodic Table** : Hiện thị bảng phân loại tuần hoàn, có thể dùng để chèn các ký hiệu nguyên tử hay phân tử.

↗ **Calculate Mass** : Tính khối lượng phân tử.

9. Menu *Help*:

↗ **Show/Hide Help Window**: Mở hay đóng cửa sổ trợ giúp theo ngữ cảnh (hướng dẫn cách sử dụng công cụ vẽ hiện hành).

Show/Hide Help Panel: Mở hay thanh trạng thái.

Help Topics: Tìm trợ giúp theo chủ đề.

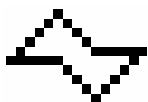
III. TÍNH NĂNG KỸ THUẬT

		
Chọn phân tử	Chọn nguyên tử	Vẽ đường zigzag
Nhấp vào phân tử cần chọn	Click hoặc Drag xung quanh vị trí cần chọn	Drag để vẽ (Alt + Drag: Thêm nối đôi)

	T	
Ghi ký hiệu	Nhập văn bản	Vẽ mũi tên cong
Chọn nguyên tử, gõ ký hiệu bằng bàn phím và nhấn Enter (hoặc Click ký hiệu trong bản tuần hoàn)	Click và nhập văn bản (Không dùng Unicode)	Vẽ mũi tên cong, sau đó điều chỉnh bằng cách kéo các chấm đen kế bên

			
Vẽ nối đơn	Vẽ nối đơn gián đoạn	Vẽ đoạn thẳng	Vẽ đoạn thẳng gián đoạn
			
Vẽ nhóm thế trên mặt phẳng	Vẽ nhóm thế dưới mặt phẳng	Vẽ nhóm thế bất định	Vẽ nối đôi
<i>Drag để vẽ</i>			

		
Vẽ vòng 4 cạnh	Vẽ vòng 5 cạnh (đứng)	Vẽ vòng 5 cạnh (ngang)
		
Vẽ vòng 6 cạnh	Vẽ vòng nhân benzen	Vẽ vòng nhân benzen



Vẽ dạng ghề



Vẽ vòng 7 cạnh



Vẽ vòng 8 cạnh

Click để vẽ



**Mũi tên hai chiều
(kép)**



Mũi tên một chiều



**Mũi tên một chiều
gián đoạn**



**Mũi tên hai chiều
(đơn)**

Drag để vẽ



Mở trang mẫu



Mở tập mẫu



Bảng ký hiệu

Click để chọn hình rồi Click để vẽ



**Vẽ vòng tròn/cung tròn có
mũi tên**



**Vẽ vòng tròn/cung tròn có
mũi tên gián đoạn**



Xóa chi tiết của hình vẽ

Drag để vẽ

Click tại chi tiết muốn xóa



Tạo đối xứng dọc



Tạo đối xứng ngang



Quay tự do

Chọn đối tượng sau đó Click nút công cụ

Drag quay tròn



Gộp hình

*Chọn các hình cần gộp rồi
Click nút công cụ*



Ghép hình

*Chọn hai hình cần ghép rồi
Click nút công cụ*



Canh lề

*Chọn hình, Click nút công
cụ rồi chọn cách canh lề
trong hộp thoại*

B. CHƯƠNG TRÌNH CHEMWIN 6

ChemWin 6 đã có những thay đổi rất lớn so với ChemWin3, tăng cường nhiều tính năng hỗ trợ người dùng trong việc soạn văn bản, các menu và thanh công cụ sắp xếp hợp lý hơn, tiện dụng hơn.

Do chúng ta đã sử dụng qua ChemWin 3, nên ở đây chỉ giới thiệu một số nét mới của ChemWin 6.

I. CỬA SỔ ỨNG DỤNG.



Cửa sổ chương trình *ChemWin 6*

Cửa sổ ChemWin 6 khi khởi động lần đầu có các thành phần như sau:

- | | |
|------------------------|----------------------------|
| 1. Thanh tiêu đề | 4. Thanh định dạng văn bản |
| 2. Thanh menu | 5. Vùng làm việc |
| 3. Thanh công cụ chuẩn | 6. Thanh trạng thái |

II. THANH MENU.

1. Menu *File*:

Hầu như giống với chương trình ChemWin 3, điểm khác là ChemWin 6 đã bỏ đi hai lệnh Import và Export, thêm vào các lệnh:

↪ **New Library** : Tạo mới một file dạng thư viện để lưu trữ các cấu trúc.

↪ **Print Preview** : Xem trước kết quả trước khi in.

↪ **Docment Size...** : Định kích thước của tài liệu. Chú ý: Đơn vị là *trang* (pages).

↪ **Preferences...** : Cho phép định lại đường dẫn đến các thư mục chứa các tập mẫu, file định dạng mẫu, đơn vị đo...

2. Menu *Edit*:

Có thêm các lệnh quan trọng so với chương trình ChemWin 3:

↪ **Find in Library** và **Find Next in Library** : Tìm hình vẽ trong thư viện dựa vào tên (nhãn) của hình vẽ đó.

↪ **Override Style...** : Tùy chỉnh các thông số định dạng như font chữ, màu sắc...

↪ **Insert Object...** : Cho phép chèn đối tượng từ các chương trình khác như Word, Excel, Equation, ...

3. Menu *View*:

Dùng để ẩn hoặc hiện các thanh công cụ và thước đo. ChemWin 6 có rất nhiều thanh công cụ, tuy nhiên hầu hết các nút lệnh trên các thanh công cụ đều có thể được truy xuất thông qua các nút lệnh hợp thành và menu-phím phải.

4. Menu *Arrange*:

Có thêm một lệnh quan trọng so với chương trình ChemWin 3: **Crosshair**. Lệnh này cho phép vẽ trên màn hình hai trục tọa độ (*không có khi in ra*) để làm mốc khi định vị các hình vẽ.

5. Menu *Analytical*:

Cung cấp 2 lệnh lấy từ menu **Other** của ChemWin 3: **Calculate Mass** và **Periodic Table** với thông tin chi tiết hơn và thêm lệnh **Formula Calculate** : Tính các thông số hóa học của cấu trúc được chọn hoặc của công thức được nhập vào.

6. Menu *Other*:

↪ **Check Chemistry** : Kiểm tra các cấu trúc hóa học trong văn bản hiện hành.

↪ **Make Stick Structure** : Tạo cấu trúc hình que.

↪ **Make Labeled Structure** : Tạo cấu trúc nhãn.

↪ **Add User Chemistry** : Thêm cấu trúc được chọn vào thư viện người dùng.

↪ **Edit User Chemistry** : Chỉnh sửa thư viện người dùng..

↪ **Clean Up** : Tự động cân chỉnh chiều dài các liên kết để cải thiện hình ảnh cấu trúc.

↪ **Check Spelling** : Kiểm lỗi chính tả - tiếng Anh. Chủ yếu là các tên hóa học.

↪ **SymApps** : Mở cấu trúc được chọn trong chương trình SymApps - một chương trình hiển thị dạng 3 chiều của cấu trúc được cài đặt kèm với ChemWin 6.

III. CÁC THANH CÔNG CỤ.

ChemWin 6 có rất nhiều thanh công cụ phục vụ công việc của người dùng, ý nghĩa và hình dạng của các nút lệnh này cũng tương tự như ở ChemWin 3. Điều đặc biệt là hầu hết các nút lệnh đều có mặt (*ở dạng ẩn*) trong thanh công cụ chuẩn hoặc ở các thanh công cụ khác, do đó ở đây chỉ giới thiệu thanh công cụ chuẩn (**Standard Tools**) và thanh định dạng văn bản (**Style Bar**).

1. Thanh công cụ chuẩn:



Thanh công cụ chuẩn (*Standard Tools*)

Chúng ta cần chú ý đến các nút lệnh có mũi tên nhỏ (*màu đỏ*) ở góc dưới bên trái. Đây là các nút lệnh hợp thành, nghĩa là nó hoạt động như một menu - chứa nhiều lệnh bên dưới. Để gọi đến các lệnh bên dưới nút hợp thành, ta phải *giữ và kéo nút chuột trái* đến lệnh cần dùng rồi buông ra.

Trong khi làm việc với các thanh công cụ, ta nên chú nhìn vào thanh trạng thái để biết thêm thông tin và cách sử dụng công cụ bên dưới con trỏ.

 : Mở một văn bản mới.

 : Chọn cấu trúc. Chỉ cần nhấp vào một cạnh của cấu trúc.

 : Thêm ký hiệu nguyên tố cho cấu trúc. Cho phép nhập ký hiệu cùng lúc tại nhiều đỉnh của cấu trúc.

 : Tạo nhãn. Thường dùng để viết tên các cấu trúc, cũng có thể dùng để thêm ký hiệu nguyên tố vào cấu trúc.

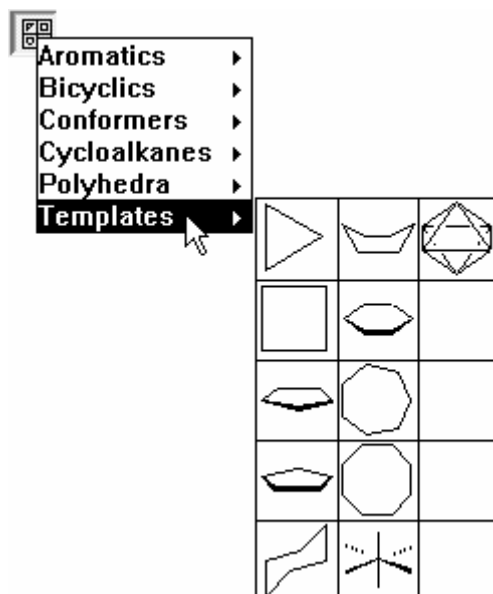
 : Vẽ nối đơn.

 : Vẽ vòng 6 cạnh.

 : Vẽ vòng benzen.

 : Vẽ nhân benzen.

 : Vẽ vòng 5 cạnh.



 : Nút lệnh hợp thành, dùng để nạp các trang mẫu (template).

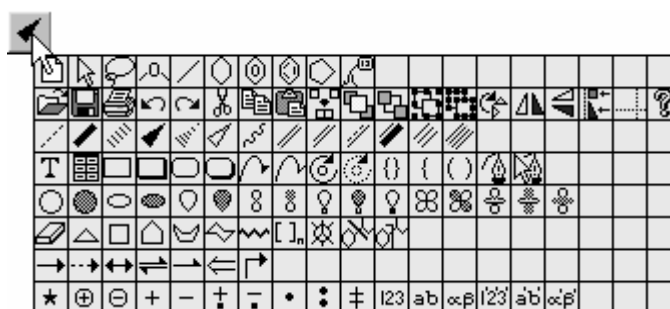
 : Hiện/ẩn thanh công cụ ghi chú:



Thanh công cụ ghi chú

, , ,  : Các nút lệnh hợp thành. Bên dưới đều chứa một bảng các nút lệnh như nhau.

Hình ảnh trên nút lệnh thể hiện công cụ được sử dụng sau cùng. Nếu muốn sử dụng lại công cụ đó, ta chỉ cần nhấp chuột vào nó.



Bảng các lệnh bên dưới nút lệnh hợp thành

Ngoài ra, ta có thể *nhấp và giữ phím chuột phải* để hiện các nút lệnh thích hợp cho từng loại đối tượng bên dưới trỏ chuột.

2. Thanh định dạng văn bản:



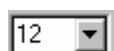
Thanh định dạng văn bản



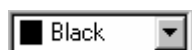
: Chọn kiểu định dạng có sẵn.



: Chọn font chữ. Lưu ý là ChemWin 6 vẫn chưa hỗ trợ tiếng Việt với bảng mã Unicode.



: Chọn cỡ chữ.



: Chọn màu, có tác dụng với cả hình vẽ và cấu trúc.



: Các nút lệnh định dạng văn bản thông dụng

IV. CÁCH MỞ THƯ VIỆN VÀ NẠP TRANG MẪU.

1. Mở thư viện:

ChemWin 6 có một bộ thư viện rất phong phú gồm các dụng cụ thủy tinh, các ký hiệu vật lý và các cấu trúc phân tử phức tạp có thể chèn vào văn bản đang soạn thảo.

Để mở thư viện, ta vào lệnh **File|Open...** Tại hộp thoại Open, mở đến thư mục **C:\Program Files\Bio-Rad Laboratories\ChemWin\Libraries**. Tại thư mục này chúng ta sẽ thấy 5 file:

CESymbol.cwl : Chứa các ký hiệu dùng trong lưu đồ minh họa quá trình thí nghiệm.

LabGlass.cwl : Chứa hình ảnh các công cụ, dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm.

OtherLib.cwl và StrucLib.cwl : Cung cấp khoảng 4.500 cấu trúc hóa học hữu cơ và các hợp chất hóa được.

Chọn file cần mở rồi nhấp lệnh Open. Trong cửa sổ ChemWin 6 sẽ xuất hiện một cửa sổ con chứa nội dung thư viện. Ta có thể chèn hình ảnh từ thư viện vào văn bản bằng cách kéo-thả hoặc cấp lệnh Copy – Paste.

2. Nạp trang mẫu:

Giống như ở ChemWin 3, các trang mẫu (template) chứa bộ khung các cấu trúc phức tạp để ta có thể sử dụng mà không cần phải tốn công vẽ.

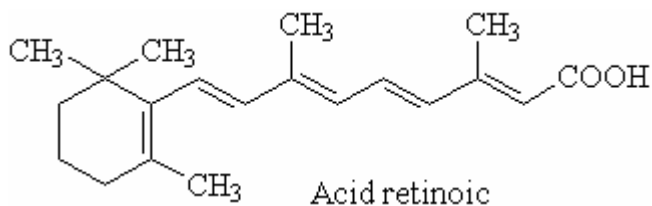
Để mở thư viện, ta vào lệnh **File|Open...** Tại hộp thoại Open, mở đến thư mục **C:\Program Files\Bio-Rad Laboratories\ChemWin\Templates**.

Cách sử dụng chèn các cấu trúc tương tự như trên.

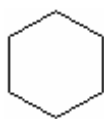
V. BÀI TẬP ỨNG DỤNG.

1. Bài tập 1:

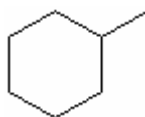
Trình bày cấu trúc của phân tử acid retinoic:



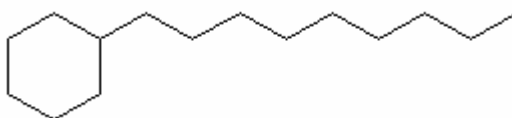
a. Vẽ vòng cyclohexan: dùng công cụ vẽ vòng sáu cạnh



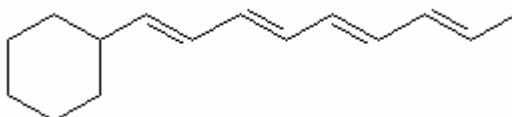
b. Thêm nhóm thế: dùng công cụ vẽ nối đơn



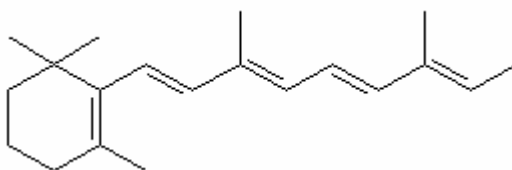
c. Thêm dây nhánh bảy carbon: dùng công cụ vẽ đường zigzag



d. Thêm năm nối đôi: dùng công cụ vẽ nối đôi Click vào mỗi vị trí muốn tạo nối đôi. Click lần nữa để đảo vị trí (từ trên xuống dưới và ngược lại)

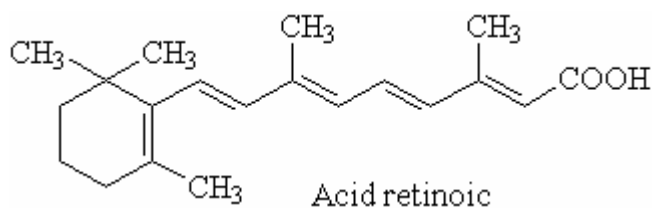


e. Thêm sáu nhóm thế: dùng công cụ vẽ nối đơn.



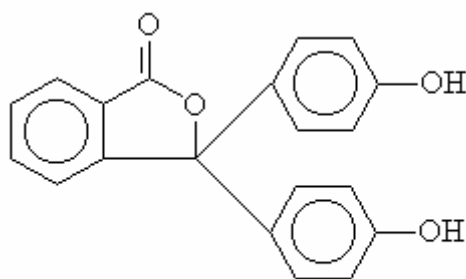
f. Thêm các ký hiệu của nhóm chức hóa học.

g. Dùng công cụ *nhập văn bản*  để nhập tên công thức.



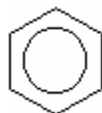
2. Bài tập 2:

Trình bày cấu trúc phân tử phenolphthalein:

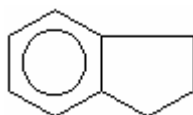


Phenolphthalein

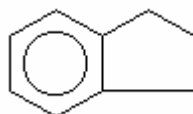
a. Vẽ vòng benzen: dùng công cụ *vẽ vòng benzen* .



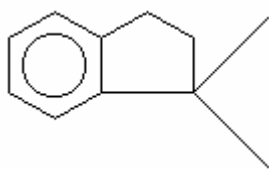
b. Vẽ thêm vòng năm cạnh: dùng công cụ *vẽ vòng năm cạnh (đứng)*  (Click bên phải của vòng benzen)



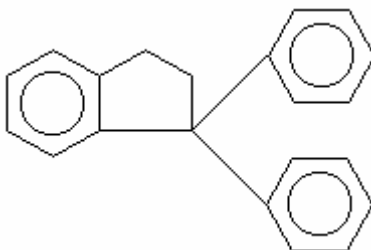
c. Làm cho đối xứng qua mặt phẳng dọc: dùng công cụ *tạo đối xứng dọc* .



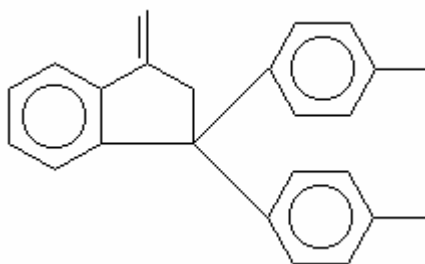
d. Thêm hai nhóm thế: dùng công cụ *vẽ nối đơn*.



e. Thêm hai vòng benzen: dùng công cụ vẽ vòng *benzen*.



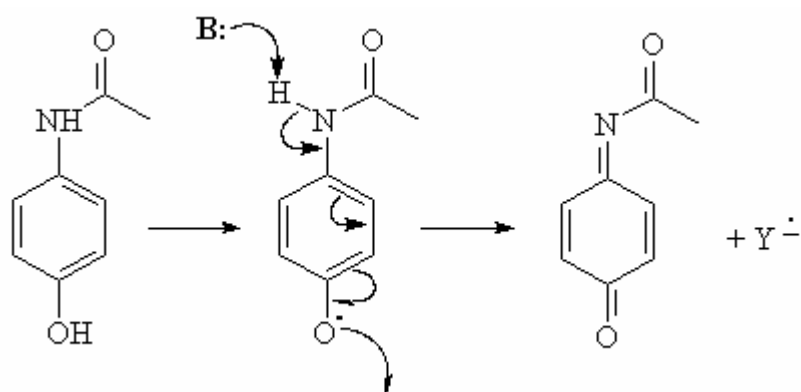
f. Thêm các nhóm thế: dùng công cụ vẽ *nối đơn* và vẽ *nối đôi*.



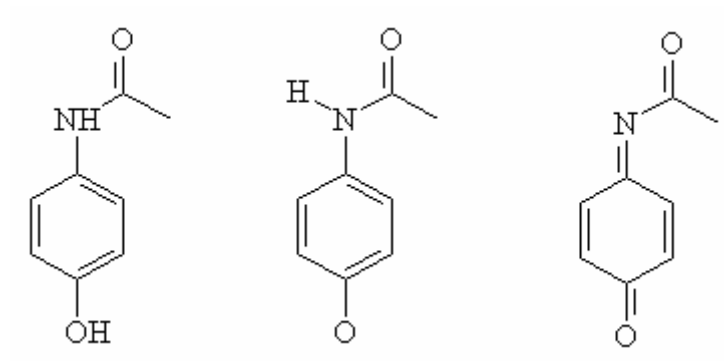
g. Thêm các kí hiệu nguyên tố, nhóm chức và tên vào cấu trúc.

3. Bài tập 3:

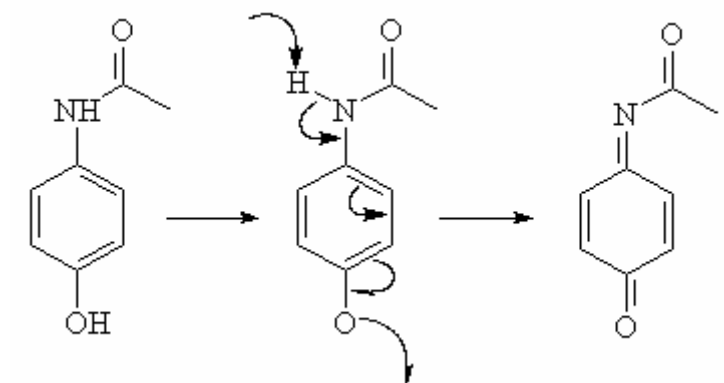
Trình bày một cơ chế phản ứng:



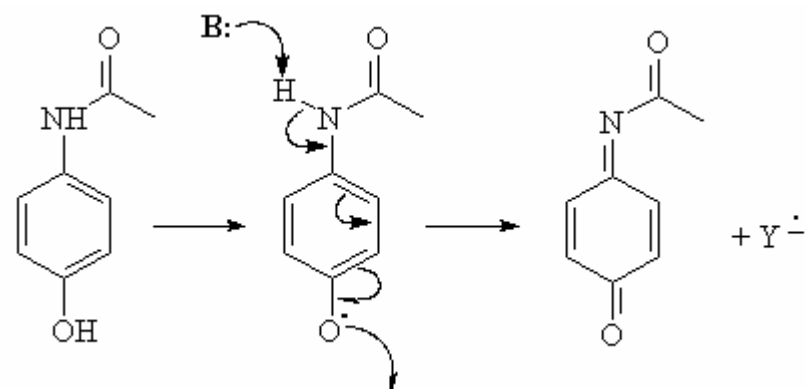
a. Vẽ các phân tử cơ bản.



b. Vẽ các mũi tên: dùng công cụ vẽ *mũi tên cong*



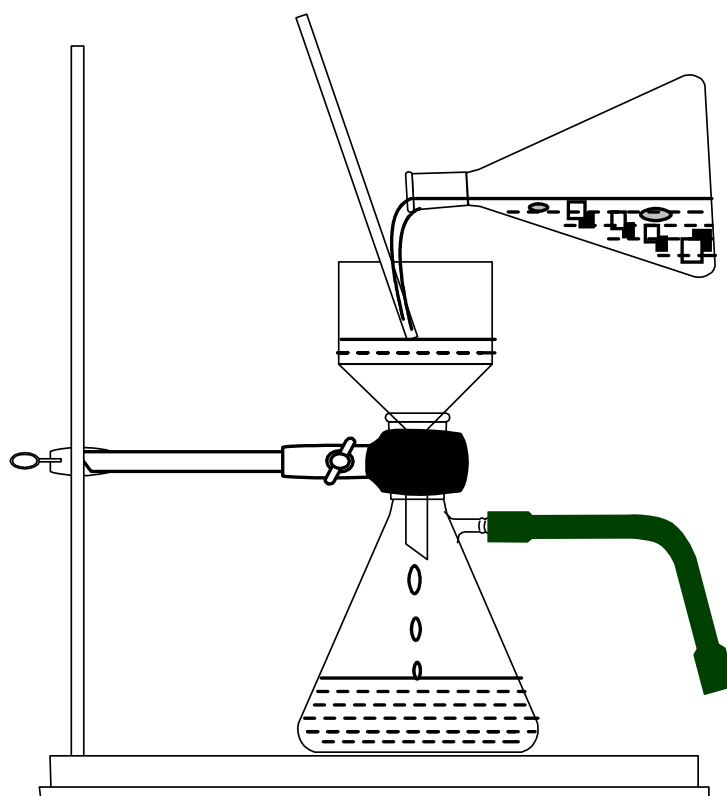
c. Thêm các ký hiệu: dùng công cụ *nhập văn bản* và *bảng ký hiệu*.



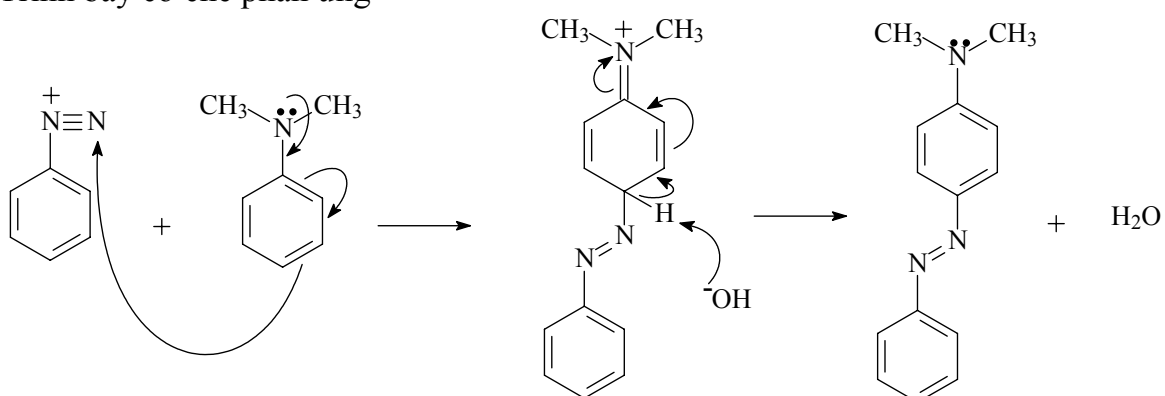
BÀI TẬP

1. Thực hiện sơ đồ hệ thống lọc

Hướng dẫn: Chọn lệnh **File\Open...** Tại hộp thoại Open, mở đến thư mục **C:\Program Files\Bio-Rad Laboratories\ChemWin\Libraries**, chọn **LabGlass.cwl**



2. Trình bày cơ chế phản ứng



TÀI LIỆU THAM KHẢO

15-Đặng văn Giáp – Soạn thảo văn bản khoa học bằng kỹ thuật vi tính – NXB GD – 1997

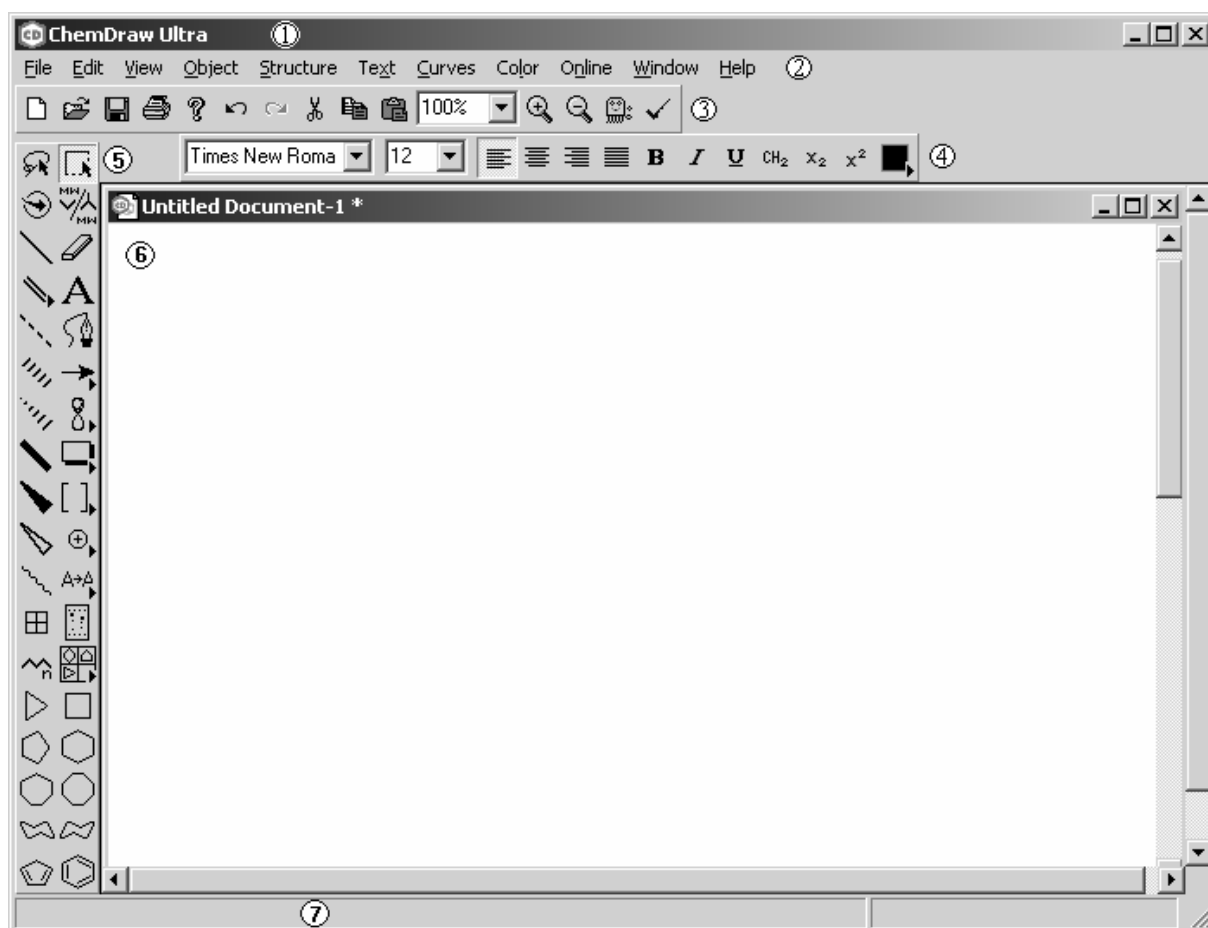
16-Nguyễn Trọng Thọ - Ứng dụng tin học trong giảng dạy hóa học – NXB GD – 2002

17-<http://www.chemwindow.com>

Chương 4: CHƯƠNG TRÌNH CHEMOFFICE

A. CHƯƠNG TRÌNH CHEMDRAW

I. CỬA SỔ ỨNG DỤNG.



Cửa sổ chương trình *ChemDraw 8*

Cửa sổ ChemDraw khi khởi động lần đầu có các thành phần như sau:

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------|
| 1. Thanh tiêu đề. | 5. Thanh công cụ chính. |
| 2. Thanh menu. | 6. Vùng làm việc. |
| 3. Thanh công cụ tổng quát. | 7. Thanh trạng thái. |
| 4. Thanh công cụ định dạng văn bản. | |

II. THANH MENU.

1. Menu *File*:

Ngoài các lệnh thông thường, còn có:

↪ **Open Special** : Chứa các cấu trúc hóa học của amino acids, aromatics (hidrocacbon thơm), cycloalkanes, ... và các dụng cụ thí nghiệm hóa học.

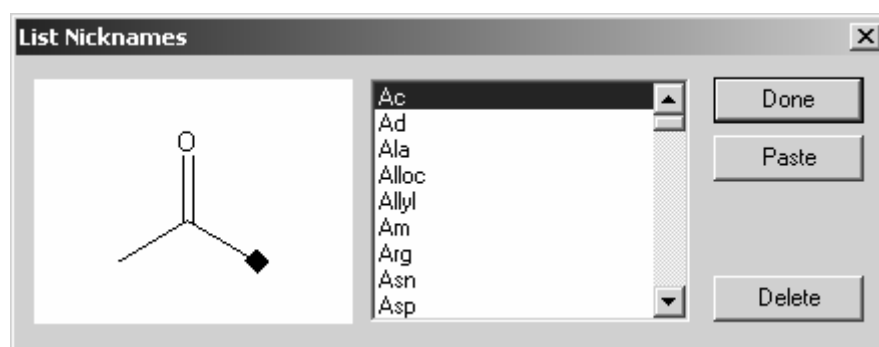
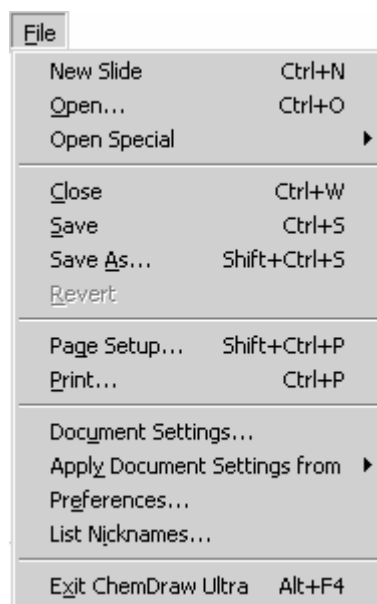
↪ **List nicknames**: Liệt kê tên thông thường của một số chất.

↪ **Revert** : Phục hồi trạng thái tập tin từ lần ra lệnh lưu sau cùng.

↪ **List Nicknames**: Liệt kê tên riêng của cấu trúc và cho phép đưa cấu trúc vào văn bản hiện hành.

* □□ v□ c□u trúc h□c □ trong **List Nicknames**:

- Chọn lệnh **File/List Nicknames**, hộp thoại **List Nicknames** xuất hiện.



- Chọn tên cấu trúc trong hộp thoại List Nicknames rồi Click **Paste**, tên cấu trúc xuất hiện.



- Click chuột phải vào tên cấu trúc, chọn lệnh **Expand Label** (hoặc chọn lệnh **Expand Label** từ menu **Structure**), cấu trúc xuất hiện.



✎ Ngoài ra còn có một số tùy chọn phục vụ việc in văn bản trên ChemDraw nằm trong lệnh **Preferences...**

2. Menu *Edit*:

Ngoài các lệnh thông thường, còn có:

✎ **Get 3D Model** : Chuyển cấu trúc hóa học dạng 2D sang cấu trúc hóa học dạng 3D (mặc nhiên là dạng que).

✎ **Insert Graphic...** : Chèn hình từ các file của ChemDraw hoặc các file hình.

✎ **Insert Object...** : Chèn đối tượng từ các chương trình khác như Word, Excel, Equation, ...



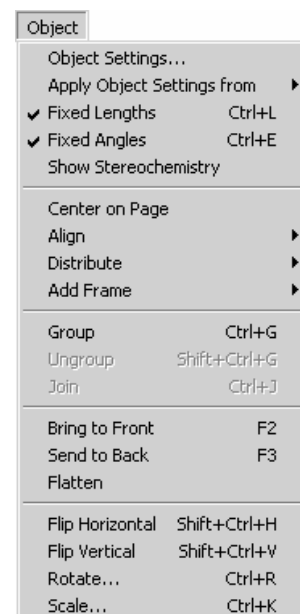
3. Menu *View*:

Chứa các lệnh hiện hoặc ẩn các cửa sổ thông tin về cấu trúc và các thanh công cụ.



4. Menu *Object*:

Ngoài các lệnh đã biết như Align, Group, Ungroup, ..., đặc biệt có thêm lệnh **Add Frame**: Bao bên ngoài cấu trúc các cặp ngoặc hoặc hình chữ nhật, rất hữu ích trong việc vẽ các phức chất.



5. Menu *Structure*:

↪ **Check Structure**: kiểm tra cấu trúc được chọn. Nếu cấu trúc đúng, sẽ hiển thị hộp thoại thông báo không tìm thấy lỗi; nếu cấu trúc sai, sẽ hiển thị hộp thoại thông báo chỗ sai.

↪ **Contract Label**: Thay thế (“nén”) phần cấu trúc được chọn bằng tên do người dùng tự đặt. Lưu ý đây không phải là lệnh ngược với lệnh **Expand Label**, vì lệnh này không cho phép nén phần cấu trúc chứa các nguyên tố *gốc hữu cơ*.

↪ **Define Nickname**: Cho phép người dùng định nghĩa tên riêng cho phần cấu trúc được chọn để có thể sử dụng lại.

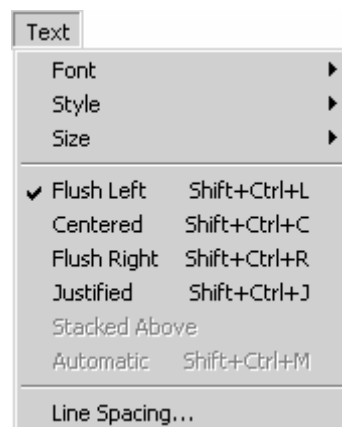
↪ **Convert Name to Structure**: Vẽ cấu trúc hóa học từ tên hóa học.

↪ **Convert Structure to Name**: gọi tên hóa học của cấu trúc hóa học được chọn.



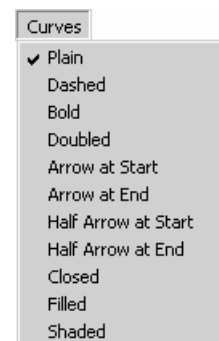
6. Menu *Text*:

Gồm các lệnh liên quan đến định dạng văn bản.



7. Menu *Curves*:

Thay đổi kiểu đường vẽ cho các loại hình *không thuộc* cấu trúc hóa học, như các dụng cụ phòng thí nghiệm, ...



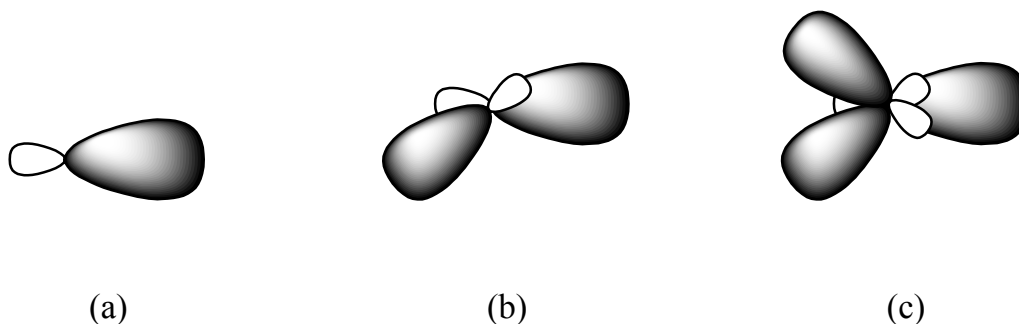
III. BÀI TẬP ỨNG DỤNG.

1. Bài tập 1:

Trình bày mô hình lai hóa của phân tử $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$.

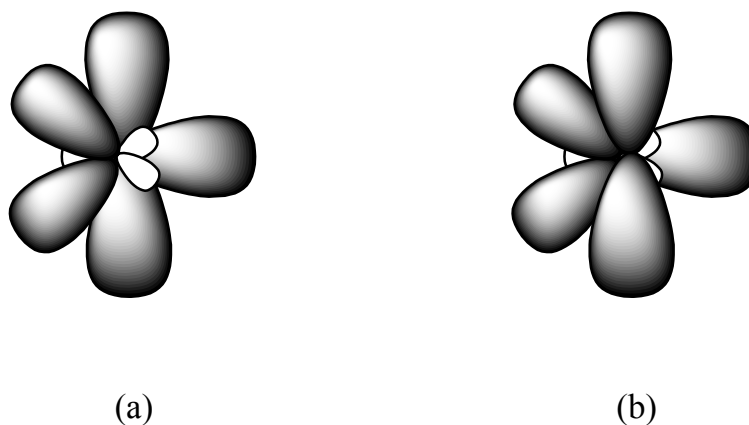
Bước 1: Vẽ 3 orbital p lai hóa.

Dùng công cụ vẽ orbital, dùng công cụ chọn toàn phần để di chuyển và xoay các orbital.



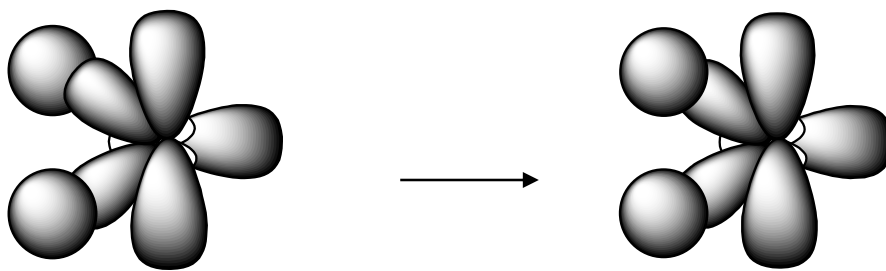
Bước 2: Vẽ orbital p chưa lai hóa.

Dùng công cụ vẽ orbital, sau đó dùng lệnh Object/Bring to front để di chuyển orbital chưa lai hóa lên trên.



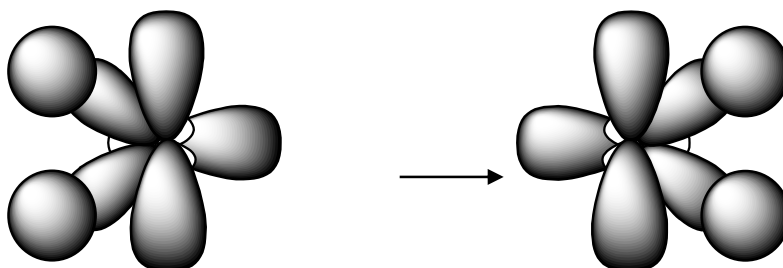
Bước 3: Vẽ 2 orbital s.

Dùng công cụ vẽ orbital, sau đó dùng công cụ chọn toàn phần để di chuyển 2 orbital đến xen phủ, tiếp tục dùng lệnh Object/Bring to front để di chuyển orbital s lên trên.

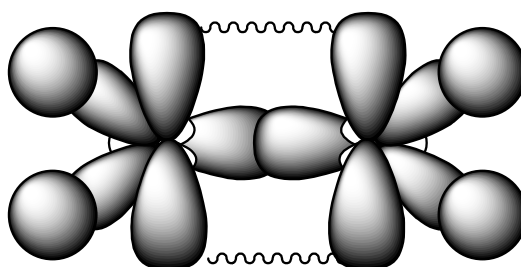


Bước 4: Vẽ hình đối xứng.

Dùng lệnh Copy và Paste, sau đó dùng lệnh Object/Flip Horizontal để tạo đối xứng qua mặt phẳng dọc đối với hình vừa nhận được.



Bước 5: Di chuyển 2 hình xen phủ nhau: dùng công cụ chọn toàn phần, sau đó dùng công cụ vẽ liên kết dợn sóng để liên kết 2orbital p chưa liên kết.

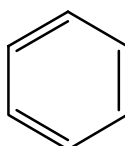


2. Bài tập 2:

Trình bày 3 dạng cấu trúc của vitamin B₆. Gọi tên.

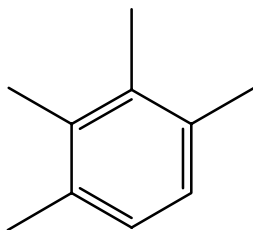
Bước 1: Vẽ vòng benzen.

Dùng công cụ vẽ vòng benzen.



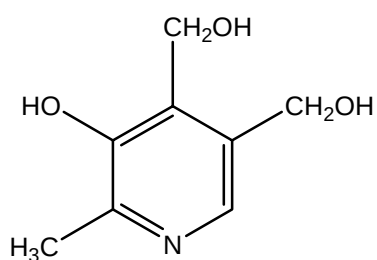
Bước 2: Vẽ thêm bốn nối đơn

Dùng công cụ vẽ nối đơn.



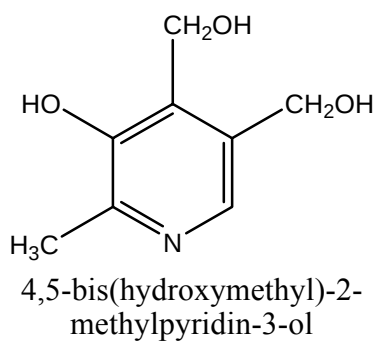
Bước 3: Vẽ thêm các kí hiệu CH₃, CH₂OH, OH, N.

Dùng công cụ soạn văn bản và công cụ viết công thức hóa học.



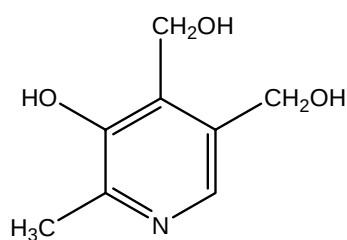
Bước 4: Gọi tên cấu trúc.

Chọn toàn bộ cấu trúc rồi dùng lệnh Structure/Convert Structure to Name (trước khi gọi tên cấu trúc nên dùng lệnh Structure/Check Structure để kiểm tra cấu trúc).

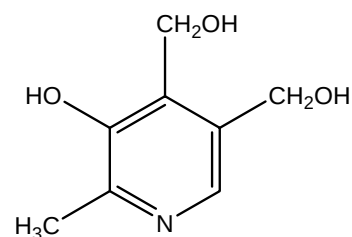
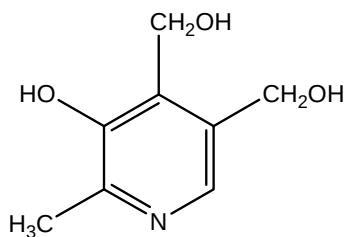


Bước 5: Vẽ thêm 2 cấu trúc trên.

Dùng công cụ Copy và Paste.

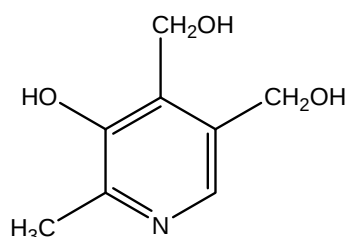


4,5-bis(hydroxymethyl)-2-methylpyridin-3-ol

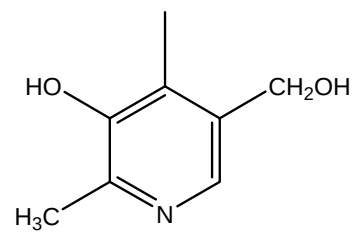
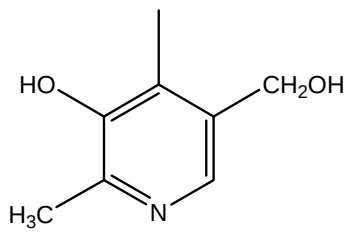


Bước 6: Xóa nhóm thế $-\text{CH}_2\text{OH}$ trên công thức.

Dùng công cụ xóa chi tiết.

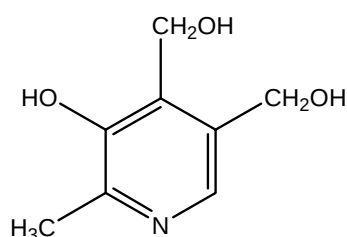


4,5-bis(hydroxymethyl)-2-methylpyridin-3-ol

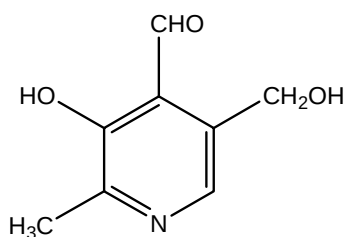


Bước 7: Điền nhóm thế $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$.

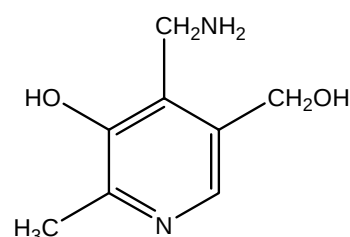
Dùng công cụ soạn văn bản, sau đó gọi tên từng cấu trúc bằng lệnh Structure/Convert structure to name.



4,5-bis(hydroxymethyl)-2-methylpyridin-3-ol



3-hydroxy-5-(hydroxymethyl)-2-methylpyridine-4-carbaldehyde



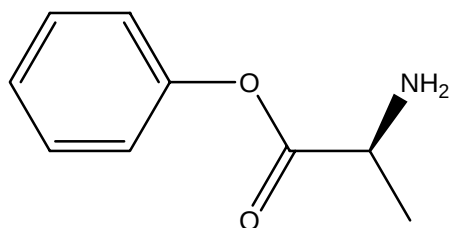
4-(aminomethyl)-5-(hydroxymethyl)-2-methylpyridin-3-ol

3. Bài tập 3:

Trình bày cấu trúc dạng 3D của phân tử phenyl alanin (dạng que - cầu).

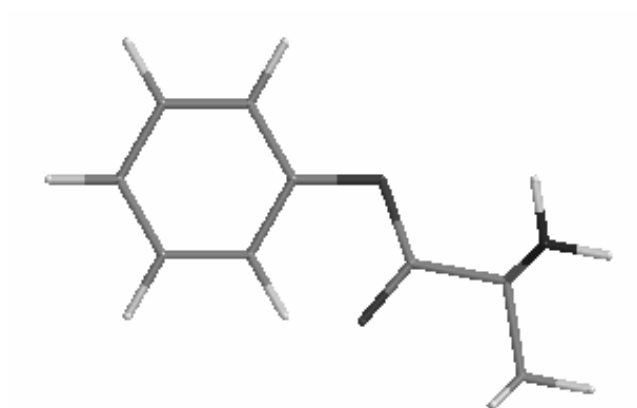
Bước 1: Vẽ cấu trúc phenyl alanin.

Dùng lệnh Structure/Convert Name to Structure.

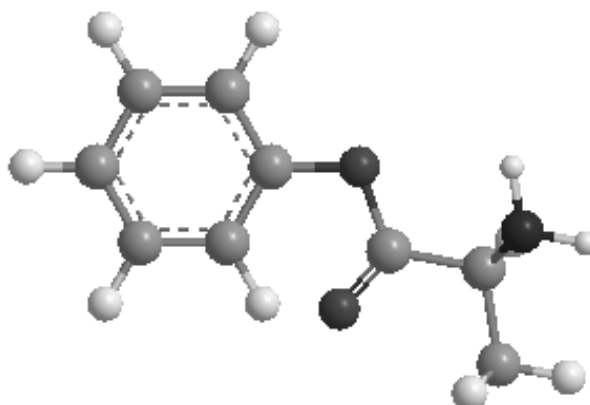


Bước 2: Chuyển cấu trúc hóa học từ 2D sang 3D

Dùng lệnh Edit/Get 3D Model.



Bước 3: Chuyển cấu trúc 3D từ kiểu que sang kiểu que-cầu: Click đúp vào cấu trúc 3D, cửa sổ ứng dụng Chem3D xuất hiện, chọn Ball & Stick trong Model Type.

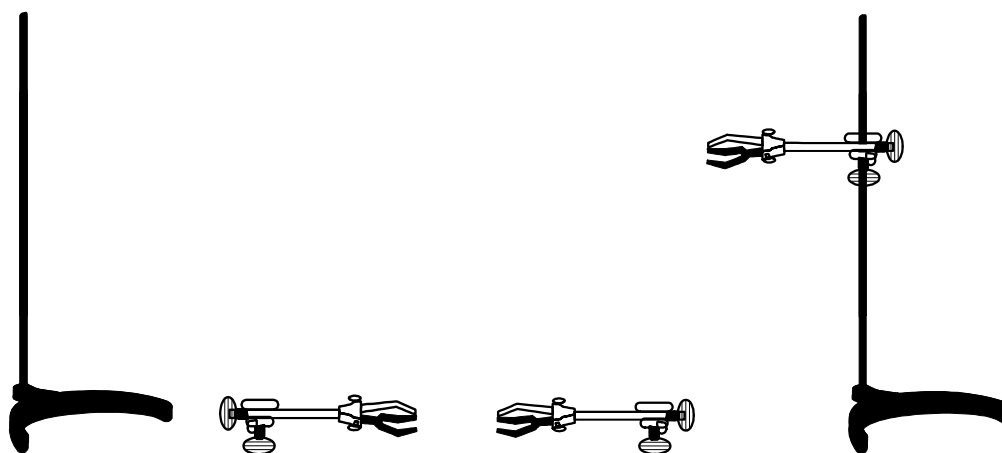


4. Bài tập 4:

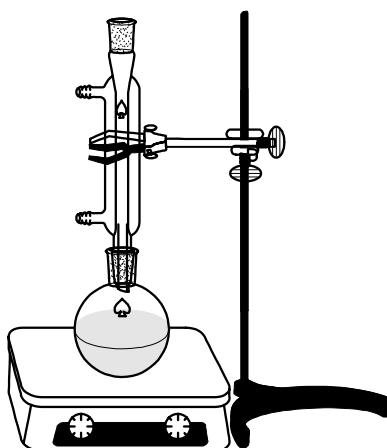
Vẽ sơ đồ thí nghiệm đun hoàn lưu.

Bước 1: Vẽ giá thí nghiệm gồm thanh và kẹp.

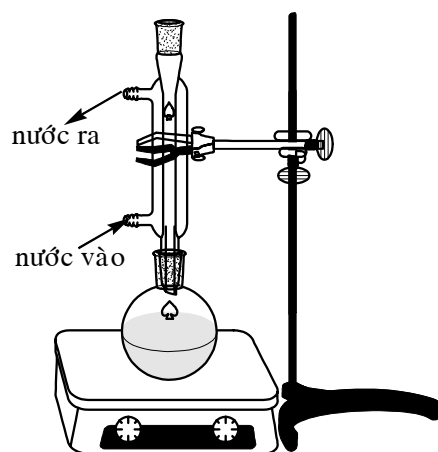
Dùng công cụ vẽ thí nghiệm, sau dùng lệnh Object/Flip Horizontal để tạo kẹp đối xứng qua mặt phẳng dọc và dùng công cụ toàn phần để di chuyển kẹp gắn lên thanh.



Bước 2: Vẽ lò đốt nóng, bình cầu, ống sinh hàn: dùng công cụ vẽ dụng cụ thí nghiệm và công cụ chọn toàn phần để di chuyển các dụng cụ.



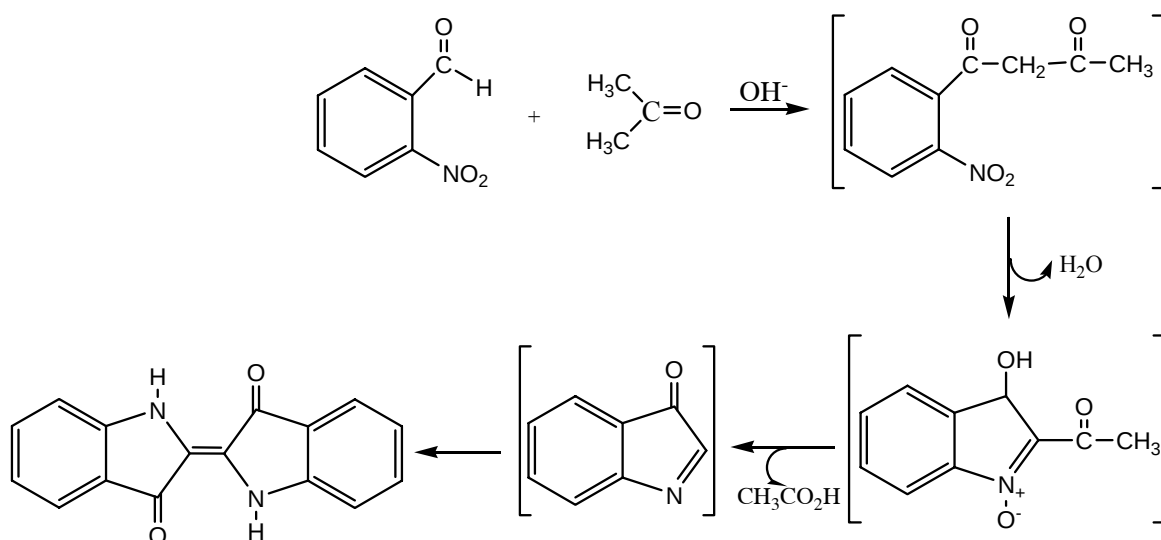
Bước 3: Chú thích cho hình vẽ: dùng công cụ vẽ mũi tên để vẽ các đường dẫn và công cụ soạn văn bản để ghi chú thích.



Sơ đồ đun hoàn lưu

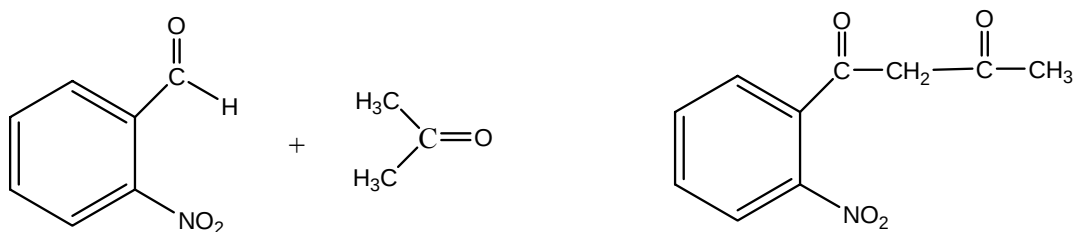
5. Bài tập 5:

Trình bày một cơ chế phản ứng



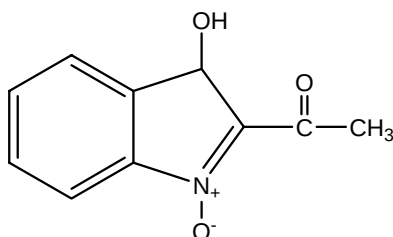
Bước 1: Vẽ các cấu trúc hóa học cơ bản

Sử dụng các công cụ tương tự bài tập 2



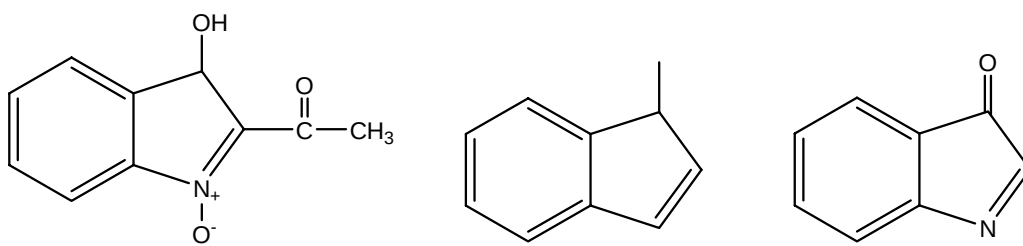
Bước 2: Vẽ thêm một cấu trúc hóa học.

Sử dụng các công cụ như bước 1, dùng công cụ viết chỉ số dưới cho N_+ và công cụ viết chỉ số trên cho O^- .



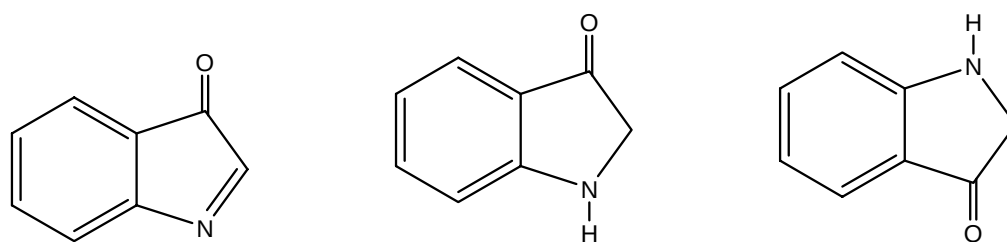
Bước 3: Vẽ thêm một cấu trúc hóa học.

Dùng lệnh Copy và Paste để thêm một cấu trúc hóa học giống bước 2, sau đó dùng công cụ xóa chỉ tiết để xóa một số nguyên tử của cấu trúc vừa mới Paste rồi thêm nối đôi, các kí hiệu nguyên tử.

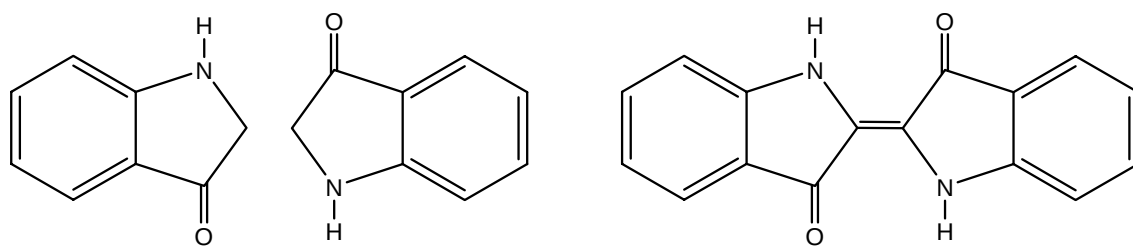


Bước 4: Vẽ thêm một cấu trúc hóa học.

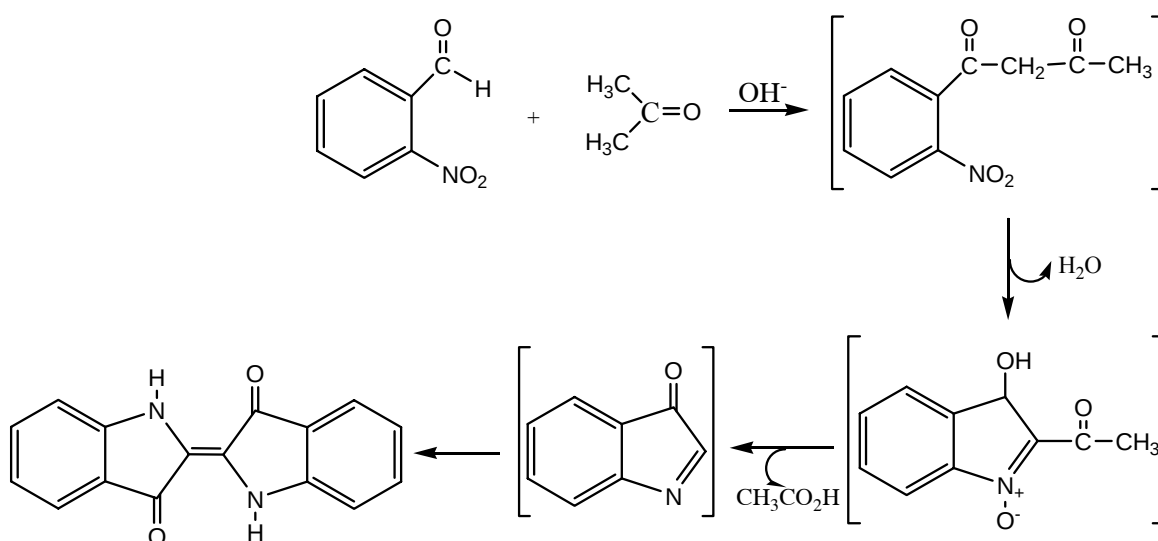
Thêm một cấu trúc hóa học giống bước 3 rồi bỏ nối đôi giữa N và C, dùng lệnh Object/Flip Vertical để tạo đối xứng qua mặt phẳng ngang.



Bước 5: Vẽ thêm một cấu trúc ở bước 4, dùng lệnh Object/Flip Vertical và Object/Flip Horizontal để tạo đối xứng qua mặt phẳng ngang và dọc, sau đó thêm nối đôi để liên kết 2 cấu trúc.

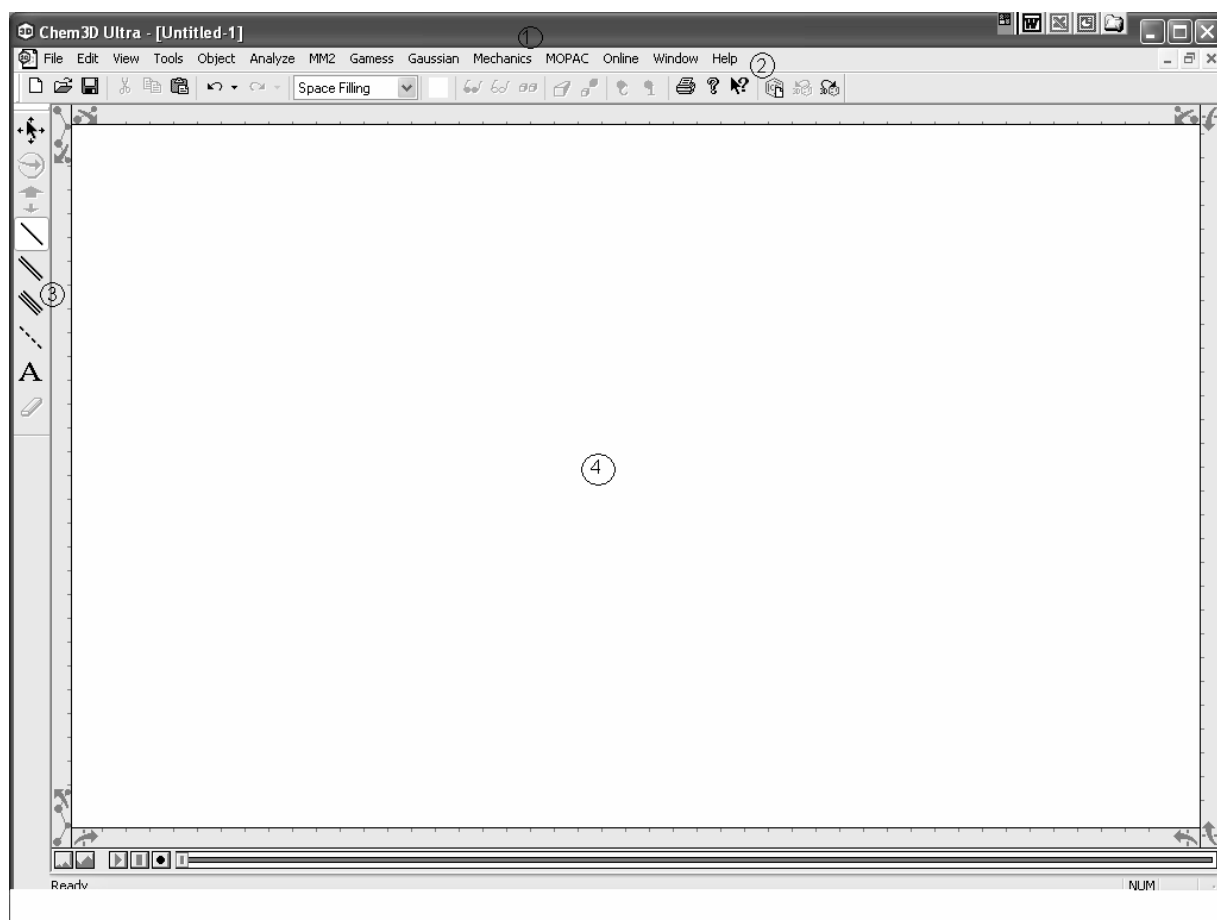


Bước 6: Vẽ mũi tên thẳng, cong, dấu ngoặc: dùng công cụ vẽ mũi tên, công cụ vẽ dấu ngoặc, sau đó gõ OH^- , H_2O , CH_3CO_2H trên mũi tên: dùng công cụ soạn văn bản.



B. CHƯƠNG TRÌNH CHEM3D

I. CỬA SỔ ỨNG DỤNG:



Cửa sổ chương trình *Chem 3D*

- | | |
|------------------|------------------|
| 1. Thanh tiêu đề | 3. Thanh công cụ |
| 2. Thanh menu | 4. Vùng làm việc |

II. THANH MENU:

1. Menu *File*:

Ngoài các lệnh thông thường (New Model, Open, Save, Save as, Print, Close Window, Exit Chem3D Ultra), còn có menu **Templates** gồm các mục:

↪ **Atom Label**: hiển thị kí hiệu nguyên tử.

↪ **Black Background, Blue Background**: chọn màu nền của vùng làm việc.

↪ **Wire Frame, Space Filling, Cylindrical Bonds, Ball & Stick**: chọn kiểu của cấu trúc hóa học: dây, lấp đầy không gian, liên kết hình ống, que và cầu.

↪ **Zeolite, Taxol, Stereo, NaCl Crystal, ...**: hiển thị cấu trúc hóa học của tên được chọn.

2. Menu *Edit*:

Ngoài các lệnh thông thường (Undo, Redo, Cut, Copy, Copy as, Paste, và Select All), còn có menu **Select Atoms** dùng để chọn các nguyên tử.

↪ **Select C,H**: chọn các nguyên tử cacbon, hiđro.

↪ **Select Adjacent**: chọn các nguyên tử gần kề các nguyên tử được chọn.

↪ **Select Fragment**: chọn các nguyên tử còn lại.

3. Menu *View*:

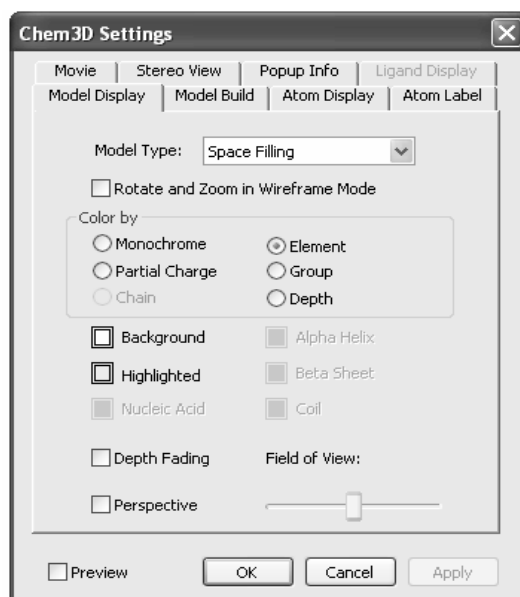
↪ **Toolbar**: hiển thị thanh công cụ.



↪ **Tools Palette**: hiển thị thanh công cụ riêng.



↪ **Setting**: hiển thị hộp thoại **Chem3D Setting**, chọn màu sắc của vùng làm việc, màu các nguyên tử, dạng cấu trúc hóa học, v.v...



4. Menu *Tools*:

- ↪ **Show H's and Lp's**: hiển thị nguyên tử hidro của cấu trúc được chọn.
- ↪ **Magnify**: tăng kích thước cấu trúc được chọn.
- ↪ **Reduce**: giảm kích thước cấu trúc được chọn.

5. Menu *Object*:

- ↪ **Move to center**: di chuyển phân tử được chọn đến trung tâm vùng làm việc.
- ↪ **Move to**: di chuyển đến

Move to X-Y plane: di chuyển phân tử được chọn đến mặt phẳng X-Y.

Move to Y-Z plane: di chuyển phân tử được chọn đến mặt phẳng Y-Z.

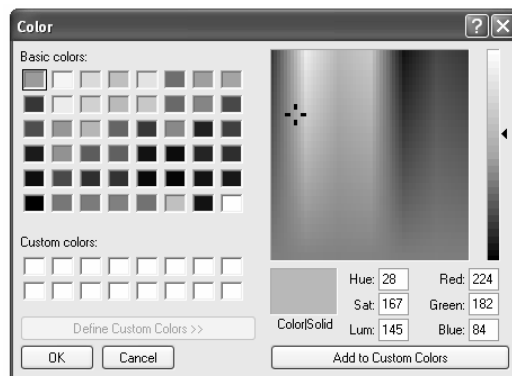
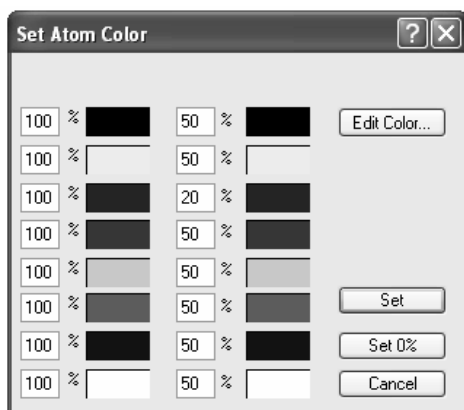
Move to X-Z plane: di chuyển phân tử được chọn đến mặt phẳng X-Z.

- ↪ **Colorise**: hiển thị hộp thoại **Set Atoms Color**, tô màu các nguyên tử.

* Để tô màu cho các nguyên tử:

- Chọn các nguyên tử cần tô màu.
- Chọn lệnh Object/Colorise, hộp thoại Set Atom Color xuất hiện.
- Chọn màu rồi Click Set.

* Chọn màu phong phú hơn bằng cách Click Edit Color trong hộp thoại **Set Atom Color**, hộp thoại **Color** xuất hiện. Chọn màu và thay đổi độ đậm nhạt của màu bằng cách di chuyển tam giác màu đen ở phía phải bảng màu rồi Click OK.



↪ **Set Bond Order:** vẽ liên kết giữa hai nguyên tử.

Single: liên kết đơn.

Double: liên kết đôi.

Triple: liên kết ba.

* Để vẽ liên kết giữa hai nguyên tử:

- Chọn nguyên tử thứ nhất, ấn giữ phím Shift rồi chọn nguyên tử thứ hai.

- Chọn lệnh Object/Set Bond Order.

↪ **Show All Atoms:** hiển thị tất cả các nguyên tử.

↪ **Element Symbol:** tên nguyên tố

Show: hiển thị tên nguyên tố trong cấu trúc được chọn .

Hide: không hiển thị tên nguyên tố trong cấu trúc được chọn.

Default: ở trạng thái mặc định.

↪ **Serial Number:** số thứ tự nguyên tử.

Show: hiển thị số nguyên tử trong cấu trúc được chọn .

Hide: không hiển thị số nguyên tử trong cấu trúc được chọn.

Default: ở trạng thái mặc định.

↪ **Break Bond:** phá vỡ liên kết cấu trúc được chọn.

6. Menu *Analyze*:

↪ **Spin About X Axis:** quay tròn các phần tử trong vùng làm việc quanh trục X.

↪ **Spin About Y Axis:** quay tròn các phần tử trong vùng làm việc quanh trục Y.

↪ **Spin About Z Axis:** quay tròn các phần tử trong vùng làm việc quanh trục Z.

↪ **Show Measurement:** hiển thị những phép đo của cấu trúc được chọn.

Bond Lengths: độ dài liên kết.

Bond Angles: góc liên kết.

III. THANH CÔNG CỤ.



: Di chuyển đối tượng được chọn,



: Quay tự do đối tượng được chọn.



: Thay đổi kích thước đối tượng được chọn: Giữ phím chuột trái và di chuyển trỏ chuột lên hoặc xuống để tăng hoặc giảm kích thước đối tượng.



: Vẽ nối đơn (công cụ được mặc định bởi etan).



: Vẽ nối đôi (công cụ được mặc định bởi eten).



: Vẽ nối ba (công cụ được mặc định bởi etin).



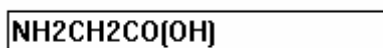
: Vẽ cấu trúc hóa học từ công thức cấu tạo.

* Để vẽ cấu trúc hóa học từ công thức cấu tạo:

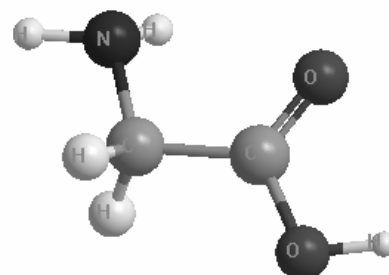
- Click công cụ, một hình chữ nhật có con nháy xuất hiện :



- Gõ công thức cấu tạo : **NH₂CH₂CO[OH]**



- Gõ Enter, cấu trúc hóa học xuất hiện.



: Xóa các chi tiết của cấu trúc: Click chuột vào vị trí cần xóa.



: Mở cửa sổ ứng dụng của chương trình ChemDraw.



: Chuyển cấu trúc hóa học được chọn từ 2D sang 3D.



: Chuyển cấu trúc hóa học được chọn từ 3D sang 2D.



: Nhân đôi đối xứng qua mặt phẳng dọc với cấu trúc được chọn.



: Hiện thị tên nguyên tố trong cấu trúc được chọn.



: Hiện thị số thứ tự các nguyên tử trong cấu trúc được chọn .



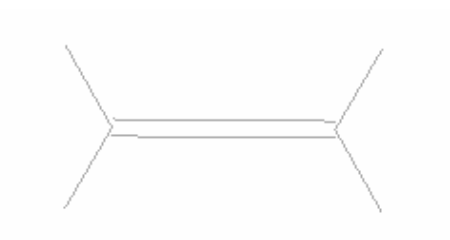
: Chọn màu nền của vùng làm việc. Chọn công cụ, hộp thoại **Color** xuất hiện, chọn màu rồi Click OK.



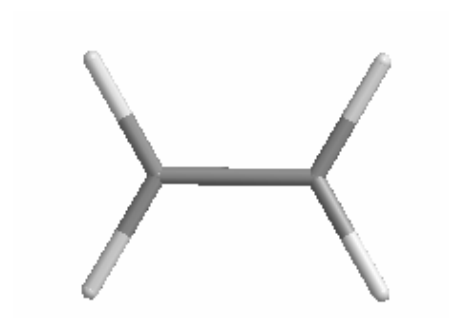
: Đổi màu nền của vùng làm việc sang hai màu được chọn ở trên.



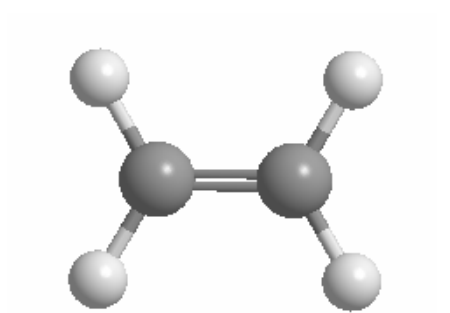
: Chọn kiểu cấu trúc hóa học.



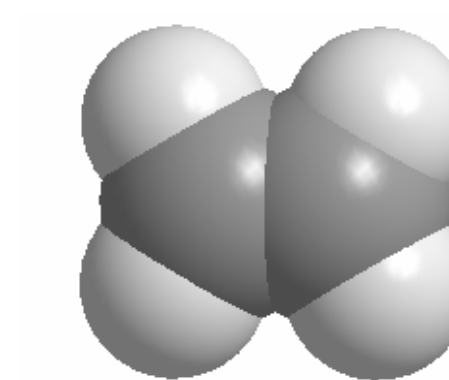
Wire Frame (dạng dây)



Sticks (dạng que)



Ball & Stick
(dạng que và cầu)



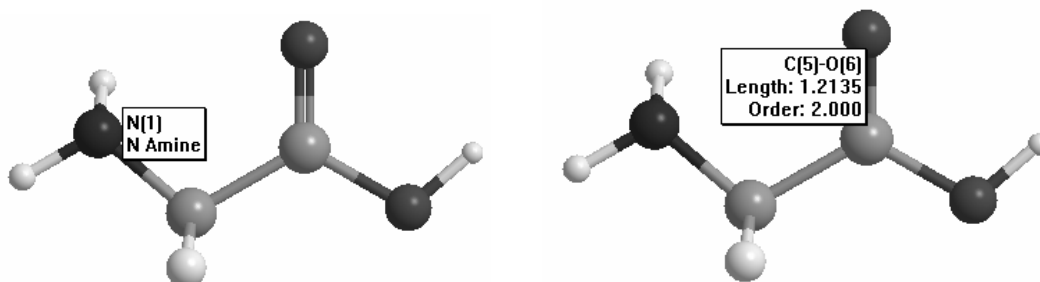
Space Filling
(dạng lấp đầy không gian)

III. TÍNH NĂNG KỸ THUẬT:

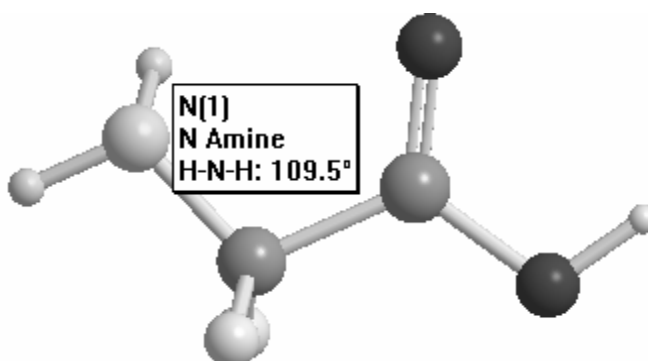
1. Sử dụng chuột trái:

Dùng chuột trái để chọn nguyên tử hoặc liên kết bằng cách Click chuột trên nguyên tử hoặc liên kết cần chọn.

Dùng chuột trái để xem kí hiệu các nguyên tử hoặc độ dài liên kết và loại liên kết bằng cách di chuyển chuột đến nguyên tử hoặc liên kết.



Dùng chuột trái để xem góc liên kết giữa các nguyên tử bằng cách giữ phím Shift, dùng chuột trái để chọn các nguyên tử tạo thành góc cần xem, rồi di chuyển chuột đến nguyên tử ở giữa.



2. Vẽ cấu trúc hóa học 3D từ 2D.

Chương trình Chem3D có thể biểu diễn bất kì cấu trúc nào của ChemDraw:

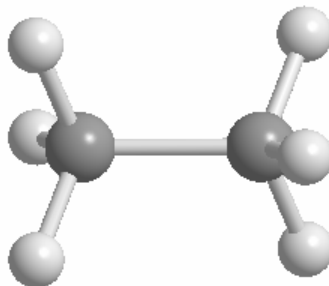
- Chọn công thức cấu tạo hoặc cấu trúc hóa học trong ChemDraw.
- Chọn lệnh Edit/Copy trên thanh đơn lệnh của ChemDraw.
- Chọn lệnh Edit/Paste trên thanh đơn lệnh của Chem3D hoặc dùng công cụ chuyển cấu trúc hóa học được chọn từ 2D sang 3D, cấu trúc hóa học 3D xuất hiện.

IV. BÀI TẬP ÁP DỤNG

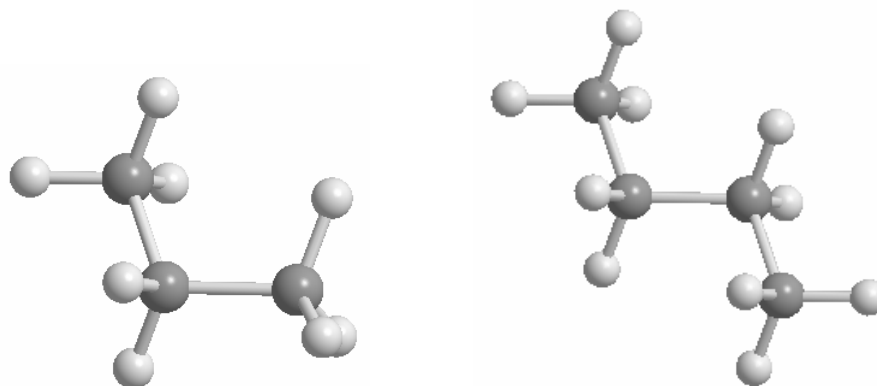
1. Bài tập 1: Trình bày cấu trúc hóa học của butadien-1,3 (dạng liên kết hình ống).

Bước 1: Chọn kiểu cấu trúc hóa học: dùng công cụ chọn kiểu cấu trúc hóa học, chọn Cylindrical Bonds hoặc dùng lệnh Templates/ Cylindrical Bonds.

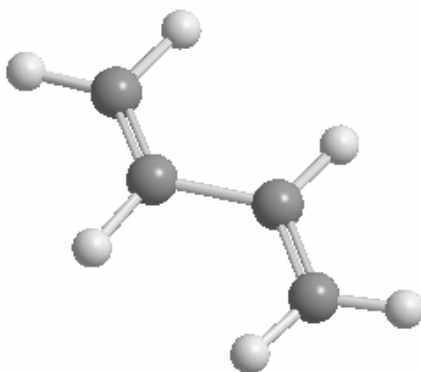
Bước 2: Vẽ cấu trúc etan: dùng công cụ vẽ nối đơn.



Bước 3: Vẽ n-butan: chọn công cụ vẽ nối đơn, di chuyển chuột vào cacbon thứ nhất kéo hướng lên rồi thả chuột được propan, tiếp tục di chuyển đến cacbon thứ ba kéo chuột hướng xuống rồi thả chuột được n-butan.

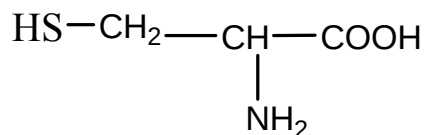


Bước 4: Vẽ butadien-1,3: Click công cụ vẽ nối đôi, kéo chuột từ cacbon thứ nhất đến cacbon thứ hai rồi thả chuột được buten-1, thực hiện tương tự đối với cacbon thứ ba và tư.



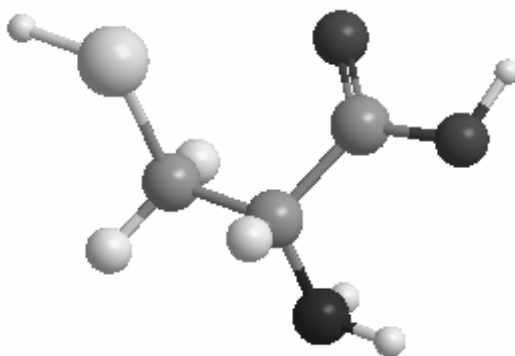
Bước 5: Điều chỉnh phân tử isopren có năng lượng thấp nhất: dùng lệnh MM2/Minimize Energy.

2. Bài tập 2: Trình bày cấu trúc hóa học của Xystein (dạng que-cầu). Cho biết độ dài liên kết, góc liên kết giữa các nguyên tử. Cho biết công thức cấu tạo của Xystein:

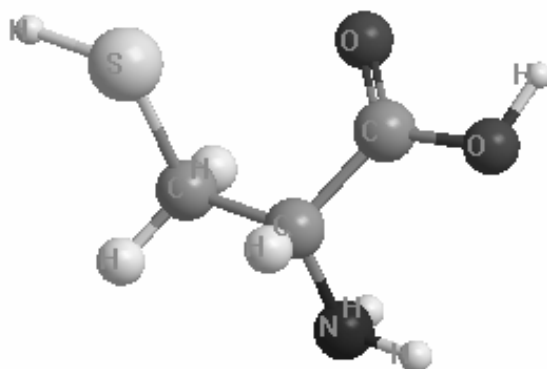


Bước 1: Chọn kiểu cấu trúc hóa học: dùng công cụ chọn kiểu cấu trúc hóa học, chọn Ball & Stick hoặc dùng lệnh Templates/Ball & Stick.

Bước 2: Vẽ cấu trúc Xystein: dùng công cụ vẽ cấu trúc hóa học từ công thức hóa học, gõ công thức cấu tạo: HSCH₂CH(NH₂)CO(OH) rồi nhấn Enter.



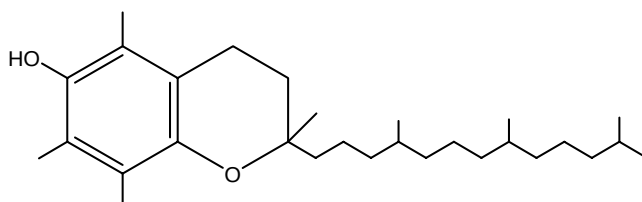
Bước 3: Thêm kí hiệu các nguyên tố: dùng công cụ chọn toàn phần để chọn cấu trúc, sau đó dùng công cụ hiển thị tên nguyên tố hoặc dùng lệnh Show Element Symbols/Show.



Bước 4: Hiển thị độ dài liên kết, góc liên kết: chọn cấu trúc, sau đó dùng lệnh Analyze/Show Measurement/Show Bond Lengths để hiển thị độ dài liên kết, lệnh Analyze/Show Measurement/Show Bond Angles để hiển thị góc liên kết.

3. Bài tập 3:

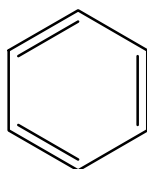
Trình bày cấu trúc hóa học của vitamin E (dạng que-cầu). Cho biết cấu trúc của vitamin E:



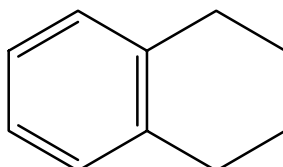
Bước 1: Chọn kiểu cấu trúc hóa học: dùng công cụ chọn kiểu cấu trúc hóa học, chọn Ball & Stick hoặc dùng lệnh Templates/Ball & Stick.

Bước 2: Vẽ cấu trúc của vitamin E (2D), mở cửa sổ ChemDraw: dùng công cụ mở cửa sổ ứng dụng của chương trình ChemDraw, cửa sổ ChemDraw xuất hiện, tiến hành vẽ như sau:

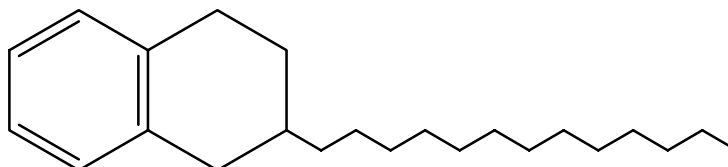
- Vẽ vòng benzen: dùng công cụ vẽ vòng benzen.



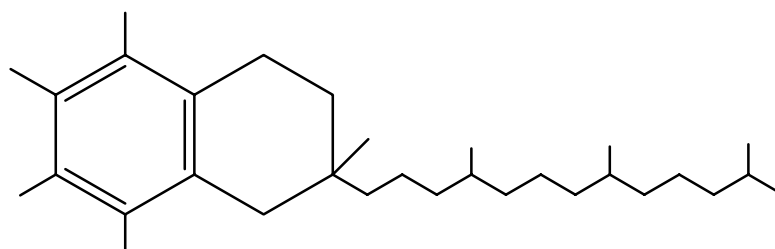
- Vẽ thêm vòng 6 cạnh: dùng công cụ vẽ vòng 6.



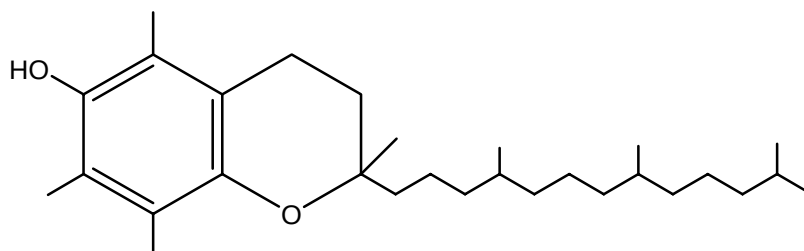
- Vẽ thêm dây nhánh 13 cacbon: dùng công cụ vẽ đường zigzag.



- Vẽ thêm nhóm thế: dùng công cụ vẽ nối đơn.

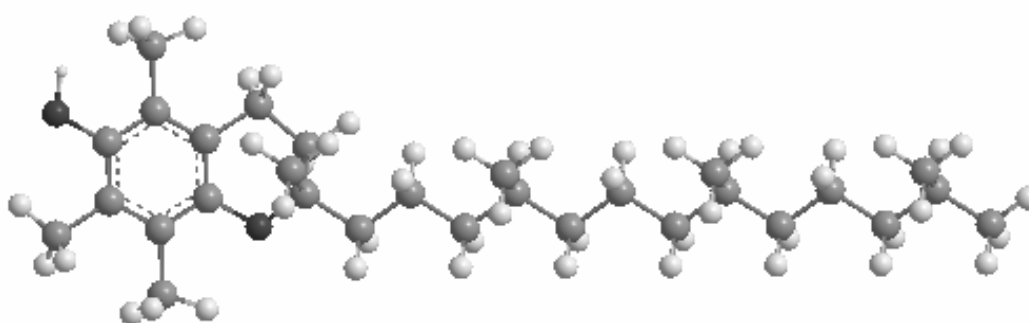


- Điền thêm các kí hiệu nguyên tử: dùng công cụ soạn văn bản.



Bước 3: Copy cấu trúc vừa mới vẽ: chọn cấu trúc, sau đó Click vào công cụ Copy hoặc dùng lệnh Eid/Copy trên thanh đơn lệnh của cửa sổ ChemDraw.

Bước 4: Dán cấu trúc: mở cửa sổ Chem3D, Click vào công cụ Paste hoặc dùng lệnh Edit/Paste trên thanh đơn lệnh của cửa sổ Chem3D, cấu trúc vitamin E (3D) xuất hiện.

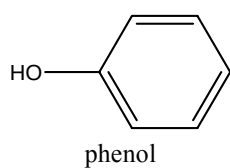


4. Bài tập 4:

Dự đoán phổ cộng hưởng từ hạt nhân của phân tử (^1H – NMR và ^{13}C – NMR).

Dự đoán phổ ^1H – NMR hoặc ^{13}C – NMR của phenol.

Bước 1: Vẽ công thức của phân tử phenol



Bước 2:

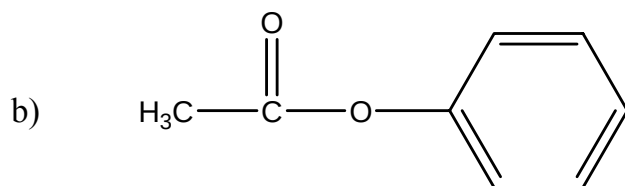
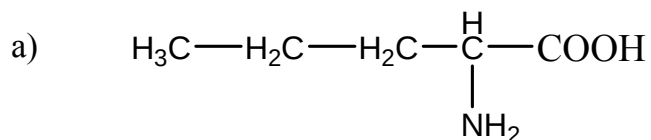
- Dùng công cụ **Lasso**  hoặc **Marquee**  chọn lấy phân tử.



- Vào menu **Structure**, chọn **Predict 1H – NMR Shifts** hoặc **Predict 13C – NMR Shifts**.

BÀI TẬP

1. Dự đoán phổ ^1H -NMR và ^{13}C của các hợp chất sau:



2. Trình bày cấu trúc 3D của Phenol Phtalein. Cho biết độ dài liên kết, góc liên kết giữa các nguyên tử.

3. Trình bày dạng obitan lai hóa của: sp^2 , sp^3 , dsp^2

TÀI LIỆU THAM KHẢO

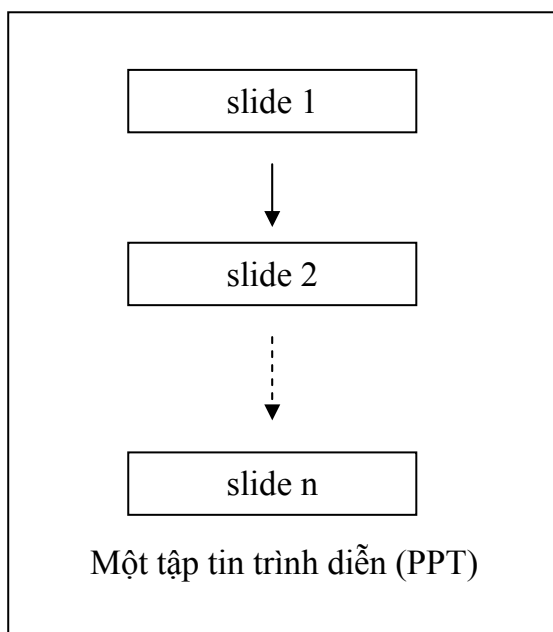
18- Nguyễn Trọng Thọ - Ứng dụng tin học trong giảng dạy hóa học – NXB GD – 2002

19- <http://www.camsoft.com>

20- <http://scistore.chemstore.com>

Chương 5: CHƯƠNG TRÌNH MICROSOFT POWERPOINT 2003

Làm việc trên PowerPoint là làm việc trên các tập tin trình diễn (có phần mở rộng là *.PPT). Mỗi tập tin trình diễn bao gồm các trang trình diễn (slide), chúng được sắp theo một thứ tự. Các trang trình diễn này chứa nội dung thông tin bạn muốn trình bày. Có thể minh họa cấu trúc một tập tin trình diễn theo slide như sau:



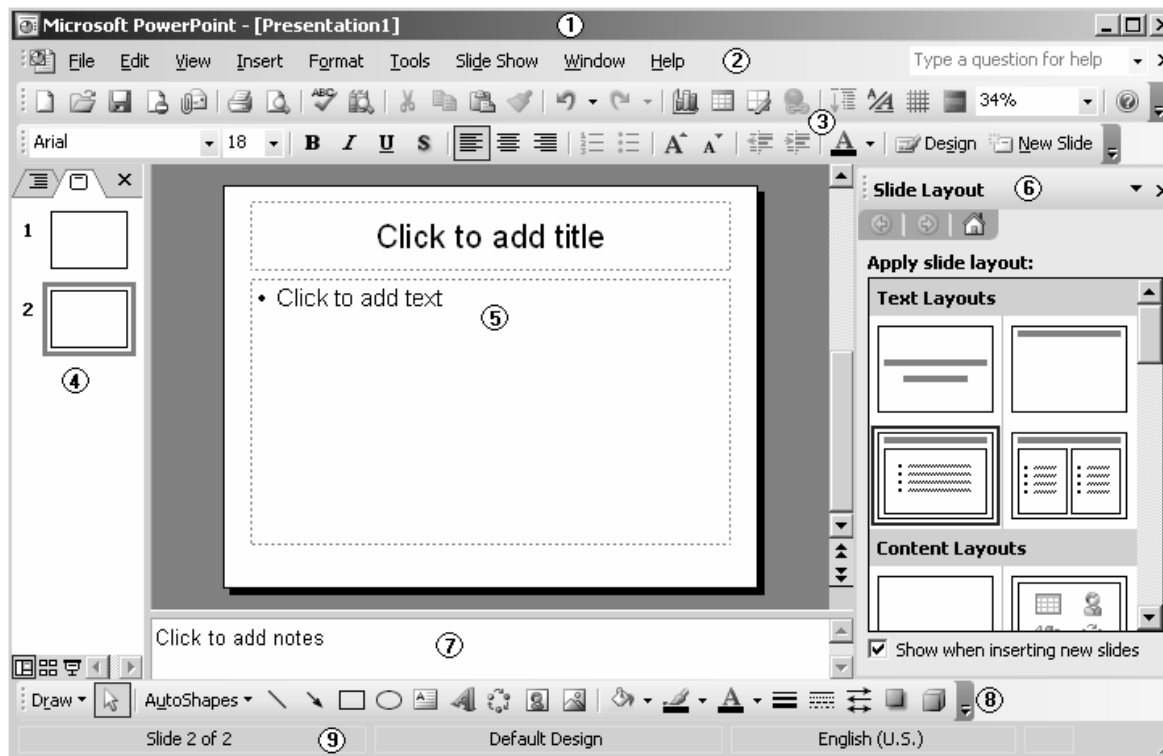
Qui trình để tạo và sử dụng một tập tin trình diễn như sau:

Bước 1: Xác định rõ ràng các nội dung sẽ trình bày. Từ đó sẽ định ra được cấu trúc của tập tin trình diễn là: *Chọn nền của slide theo mẫu nào cho phù hợp? Cần bao nhiêu slides? Nội dung mỗi slide là gì?*

Bước 2: Dùng PowerPoint để xây dựng nội dung các slide đó.

Bước 3: Trình diễn slide. Khi đó nội dung từng slide sẽ được phóng to lên toàn bộ màn hình máy tính. Nếu máy tính của bạn nối với một máy chiếu (Multimedia Projector chẳng hạn), nội dung các slide trình chiếu sẽ được đưa lên các màn hình lớn, nhiều người có thể quan sát một cách dễ dàng.

I. CỬA SỔ ỨNG DỤNG.



Cửa sổ chương trình *Microsoft PowerPoint 2003*

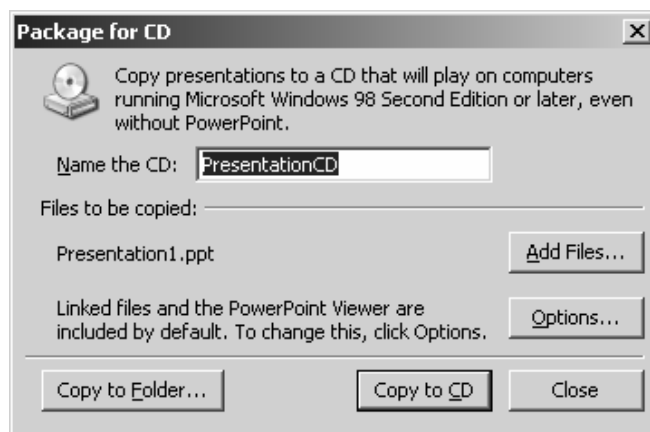
- | | | |
|-----------------------|--------------------------------|----------------------|
| 1. Thanh tiêu đề. | 4. Danh sách các slide đã tạo. | 7. Hộp ghi chú. |
| 2. Thanh menu. | 5. Vùng soạn thảo (slide) | 8. Thanh công cụ vẽ |
| 3. Các thanh công cụ. | 6. Task Pane. | 9. Thanh trạng thái. |

II. THANH MENU.

Do cùng họ MS Office, hệ thống menu của PowerPoint cũng tương tự như của MS Word. Sau đây chỉ giới thiệu những nét khác biệt so với MS Word.

1. *Menu File:*

Có thêm lệnh **Package for CD...**. Lệnh này cho phép “đóng gói” toàn bộ file trình diễn cùng tất cả những dữ liệu được liên kết trong file trình diễn (kể cả font chữ) vào đĩa CD hoặc một thư mục để có thể trình diễn độc lập.



Hộp thoại Package for CD

2. Menu Edit:

Có thêm hai lệnh:

↪ **Duplicate** : Nhân đôi slide hiện hành.

↪ **Delete Silde** : Xóa slide hiện hành.

3. Menu View:

Hầu như hoàn toàn khác biệt với menu View của MS Word.

↪ **Normal** : Hiển thị các slide trong chế độ thường dùng để soạn thảo.

↪ **Slide Sorter** : Hiển thị các slide ở dạng thu nhỏ nhằm thuận tiện cho việc sắp xếp lại thứ tự hoặc chèn, xóa các slide.

↪ **Slide Show** : Bắt đầu trình diễn.

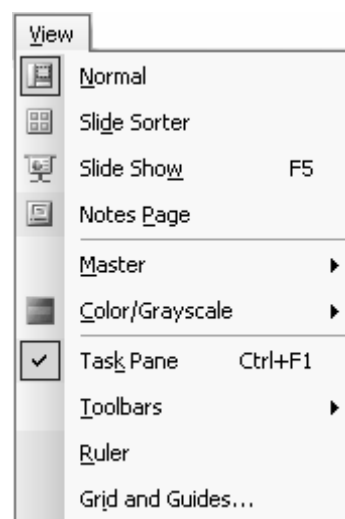
↪ **Notes Page** : Chuyển sang chế độ soạn các ghi chú.

↪ **Master** : Gồm 3 lệnh con là **Slide Master**, **Handout Master** và **Notes Master**. Thường ta chỉ dùng lệnh Slide Master (sẽ được giới thiệu ở phần sau).

↪ **Color/Grayscale** : Gồm 3 lệnh con là **Color**, **Grayscale** và **Pure Black and White**. Các lệnh này sẽ được giới thiệu chi tiết ở phần in ấn.

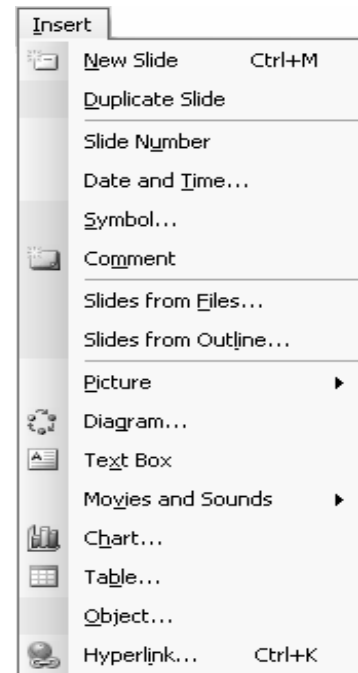
↪ **Task Pane**: Bật/tắt hiển thị Bảng tác vụ. Đây là khu vực chứa hầu hết các lệnh về định dạng các slide.

↪ **Grid and Guides**: Tùy chỉnh và bật/tắt hiển thị các ô lưới trên slide nhằm canh chỉnh chính xác các hình vẽ. Các ô lưới này *không hiển thị trong chế độ trình diễn*.



4. Menu Insert:

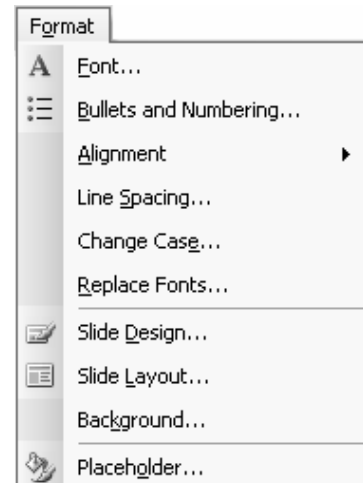
- ↪ **New Slide** : Chèn một slide trống vào sau slide hiện hành.
- ↪ **Duplicate Slide** : Nhân đôi slide hiện hành.
- ↪ **Slide Number** và **Date and Time** : Giống như lệnh **View/Header and Footer**, làm hiện hộp thoại **Header and Footer** để tùy chỉnh việc hiển thị số thứ tự slide và ngày giờ.
- ↪ **Notes Page** : Chuyển sang chế độ soạn các ghi chú.
- ↪ **Slides from Files** : Cho phép chọn và chèn các slide từ một trang trình diễn khác.
- ↪ **Slides from Outline** : Tự động phân tích và chèn toàn bộ nội dung một file văn bản vào các slide.



Các lệnh khác tương tự với MS Word.

5. Menu Format:

- ↪ **Line Spacing** : Tùy chỉnh khoảng cách giữa các dòng văn bản trong textbox được chọn.
- ↪ **Replace Fonts** : Thay đổi một font chữ trong toàn file trình diễn.
- ↪ **Slide Design** : Hiện thị Task Pane với chức năng thiết kế slide.
- ↪ **Slide Layout** : Hiện thị Task Pane với chức năng định khuôn dạng cho slide.
- ↪ **Background** : Chọn cách tô nền cho slide.
- ↪ **Placeholder** : Định dạng khung bao các hình vẽ hoặc text box.



6. Menu Tools:

Có các lệnh tương tự với MS Word.

7. Menu Slide Show:

↪ **View Show** : Chuyển sang chế độ trình diễn.

↪ **Set Up Show** : Thiết lập cách thức trình diễn.

↪ **Rehearse Timings** : Chuyển sang chế độ trình diễn đồng thời hiện đồng hồ tính thời gian của hiển thị mỗi slide.

↪ **Record Narration** : Tùy chỉnh các thông số để thu lại lời thuyết trình cho mỗi slide. Thường dùng kết hợp với **Set Up Show** nhằm mục đích trình diễn tự động.

↪ **Action Buttons** : Vẽ các nút thực hiện một số lệnh cài đặt sẵn trong PowerPoint.

↪ **Action Settings** : Thiết lập hành động cho một đối tượng.

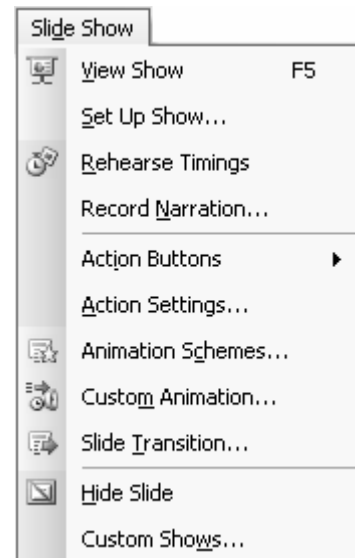
↪ **Animation Schemes**: Thiết lập hiệu ứng động theo các dạng sẵn có cho các thành phần trong slide.

↪ **Custom Animation** : Tùy ý thiết lập hiệu ứng động cho các thành phần trong slide.

↪ **Slide Transition** : Thiết lập hiệu ứng động khi chuyển slide.

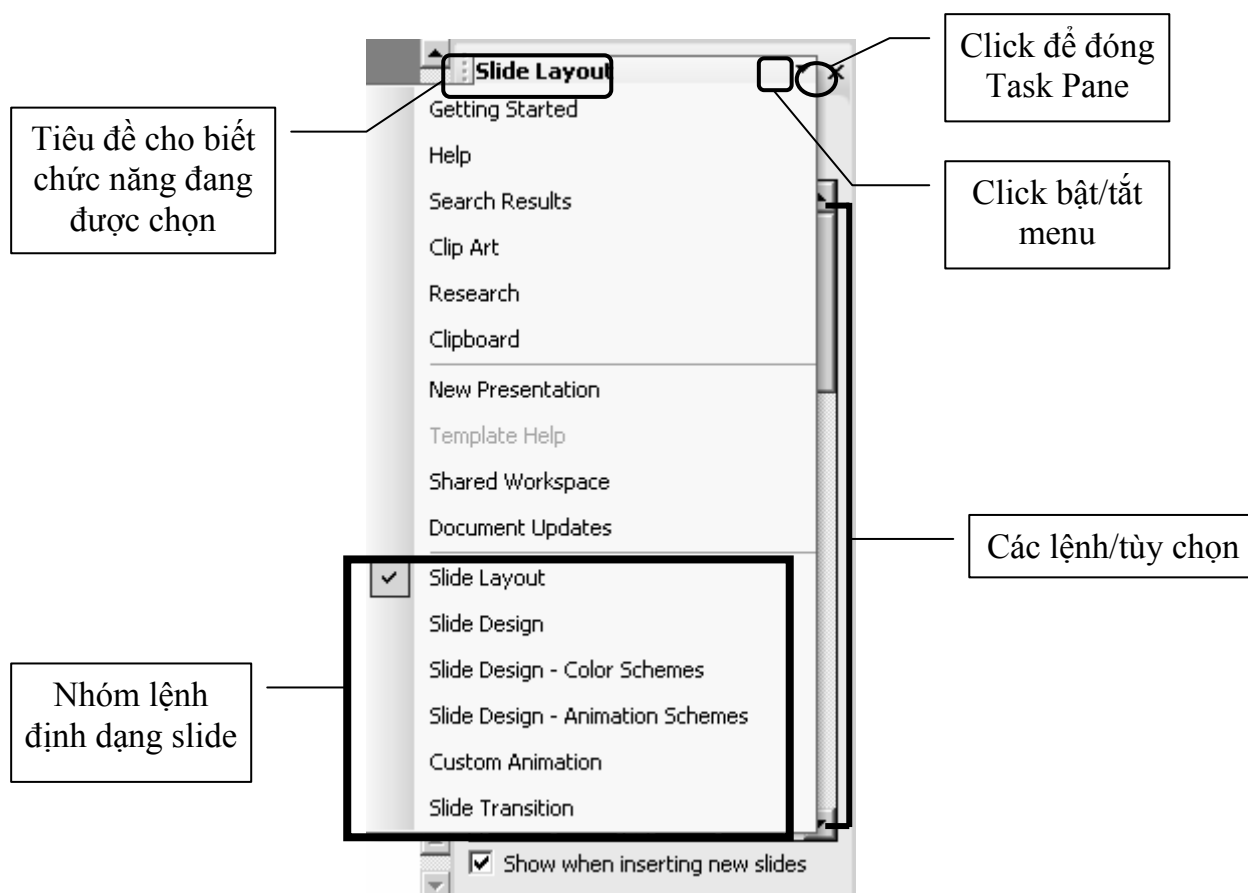
↪ **Hide Slide** : Ẩn slide hiện hành trong phiên trình diễn.

↪ **Custom Shows** : Cho phép chọn một số slide để trình diễn.



*** Giới thiệu về Task Pane:**

Task Pane là một bảng nhỏ được hiển thị bên phải cửa sổ chương trình, cho phép ta sử dụng tất cả các lệnh liên quan đến định dạng slide và thiết lập hiệu ứng động, ngoài cách dùng hệ thống menu.



Task Pane với menu đang hiển thị

Khi ta chọn các lệnh trong nhóm lệnh định dạng slide, Task Pane sẽ là nơi cung cấp các tùy chọn chi tiết các lệnh này. Điều này làm tăng tính trực quan, giúp người dùng dễ dàng theo dõi được hiệu lực của lệnh và tăng tốc độ làm việc so với cách dùng hộp thoại của các phiên bản PowerPoint trước.

III. XÂY DỰNG CÁC SLIDE.

1. Quản lý các slide:

a) Thêm một slide:

Để thêm một slide lên tập tin trình diễn đang mở, bạn làm như sau:

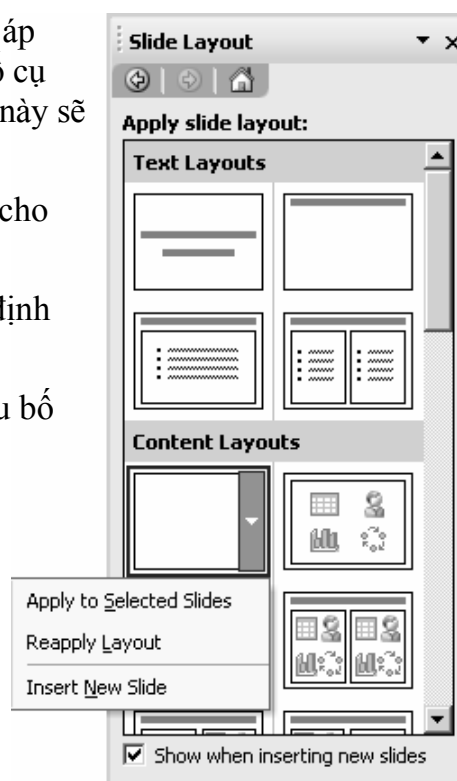
Chọn lệnh **Insert/New Slide** hoặc nhấn tổ hợp phím nóng **Ctrl+M**. Một slide mới sẽ được chèn vào sau slide hiện hành, đồng thời Task Pane sẽ xuất hiện với chức năng **Slide Layout** cho phép bạn chọn mẫu bố cục slide mới này:

Khi ta Click vào một mẫu bố cục, mẫu này sẽ được áp dụng vào slide được chọn, và ngay bên phải mẫu bố cục hiện hành sẽ xuất hiện một nút lệnh. Click nút lệnh này sẽ hiển thị menu ngữ cảnh như hình bên:

👉 **Apply to Selected Slides** : Áp dụng mẫu bố cục cho các slide đang được chọn.

👉 **Reapply Layout** : Áp dụng lại mẫu bố cục với định dạng được lấy theo Slide Master.

👉 **Insert New Slide** : Chèn thêm một slide với mẫu bố cục đang chọn.



Task Pane với chức năng **Slide Layout**

b) Di chuyển đến các slides:

Để di chuyển đến các slide bạn có thể thực hiện theo 2 cách:

Cách 1: Click hình thu nhỏ của slide cần chuyển đến trong danh sách các slide đã được tạo;

Cách 2: Dùng chuột di chuyển thanh cuộn dọc ở bên phải màn hình, sau đó Click vào slide muốn chuyển đến.

c) Xóa một slide:

Để xóa một slide ra khỏi tập tin trình diễn, cần chọn slide muốn xóa ở danh sách các slide đã được tạo rồi nhấn phím **Delete**.

d) Sắp xếp các slide:

Có thể trực tiếp Drag slide đến vị trí mới trong danh sách các slide đã được hoặc Drag trong chế độ Slide Shorter (**View/Slide Shorter**) sẽ trực quan hơn.

2. Đưa thông tin lên slide:

a) Thêm văn bản, hình vẽ, chèn hình ảnh:

Trên PowerPoint, tất cả văn bản đều nằm trong các Text Box. Ta thêm văn bản vào các Text Box có sẵn (mang dòng chữ “Click to add ...”) bằng cách Click vào các Text Box này, dòng chữ nhắc nhở sẽ tự động biến mất.

Ta cũng có thể dùng thanh công cụ vẽ (**Drawing Toolbar**) để thêm các Text Box hoặc các hình vẽ và dùng lệnh Insert/ClipArt để chèn các hình vẽ.

b). Chèn âm thanh và video:

Để chèn file âm thanh hay video, ta chọn lệnh **Insert/Movies and Sounds**. Trong menu con xổ ra, ta có thể chọn nguồn âm thanh hay video.

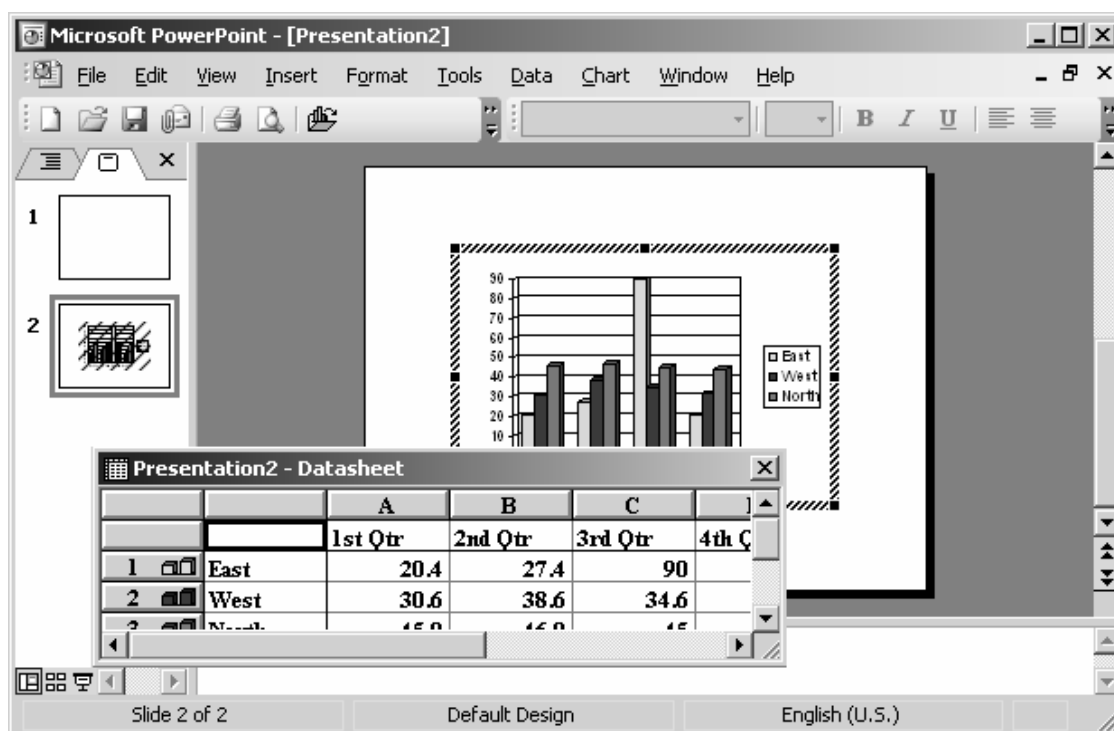
c) Chèn bảng:

Để thêm một bảng dữ liệu (table) lên slide, bạn dùng lệnh **Insert/Table**. Việc định kích thước bảng, xây dựng cấu trúc bảng, nhập nội dung và định dạng bảng được thực hiện tương tự như trên Word. Tuy nhiên cũng có một số bất tiện so với việc định dạng bảng trong MS Word.

d). Chèn biểu đồ:

Ta dùng lệnh **Insert/Chart**. Ngay sau khi một biểu đồ được chèn vào, PowerPoint sẽ chuyển sang chế độ xử lý biểu đồ với thanh menu và thanh công cụ khác ban đầu.

Việc nhập liệu và định dạng biểu đồ tương tự như trong MS Excel.



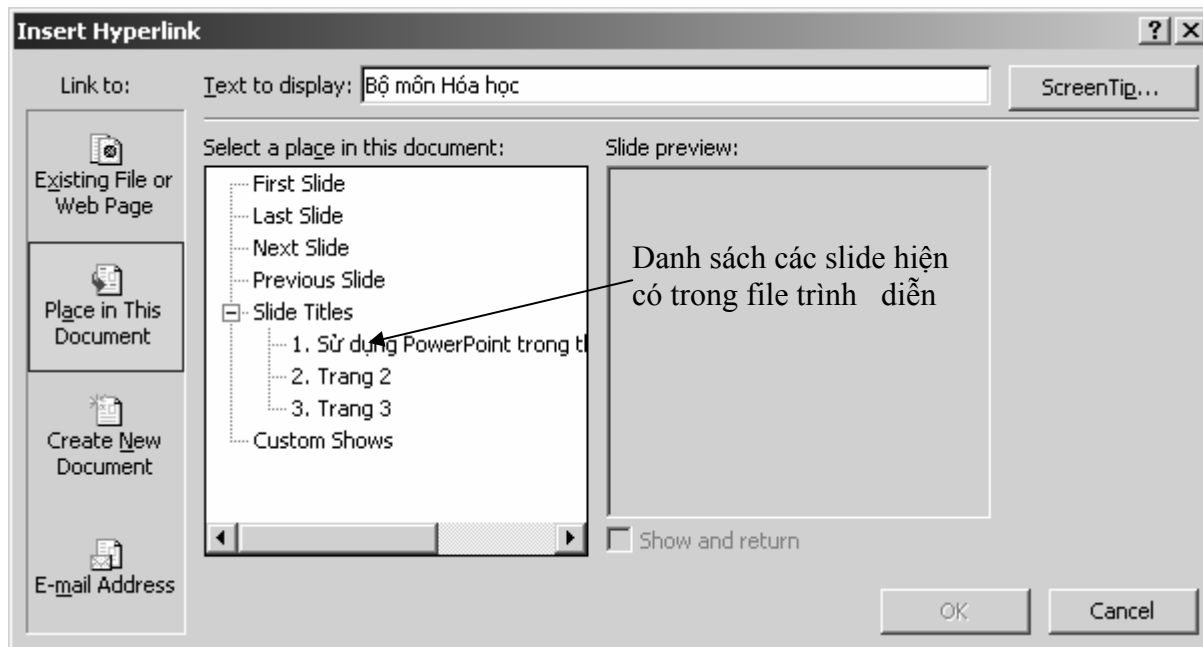
Cửa sổ PowerPoint trong chế độ làm việc với biểu đồ

Để trở lại chế độ làm việc với PowerPoint, ta Click vào vùng trống ngoài biểu đồ. Để quay lại chỉnh sửa biểu đồ, ta D-Click trên biểu đồ.

f) Chèn siêu liên kết (Hyperlink):

Siêu liên kết làm tăng tính uyển chuyển trong quá tạo nội dung file trình diễn. Ta có thể tự do nhảy từ một slide đến một slide bất kỳ trong file trình diễn hay ở file trình diễn khác, có thể mở một file văn bản hay thực thi một chương trình...

Để tạo siêu liên kết, trước tiên ta chọn một dòng văn bản hay một đối tượng hình để mang siêu liên kết. Sau đó chọn lệnh **Insert/Hyperlink**, hộp thoại Insert Hyperlink sẽ xuất hiện.



Hộp thoại *Insert Hyperlink*

Ở mục **Link to**, chọn **Existing File or Web Page** nếu muốn tạo liên kết để mở tập tin khác, chọn **Place in This Document** nếu muốn tạo liên kết đến các slide khác trong file trình diễn.

Ghi chú:

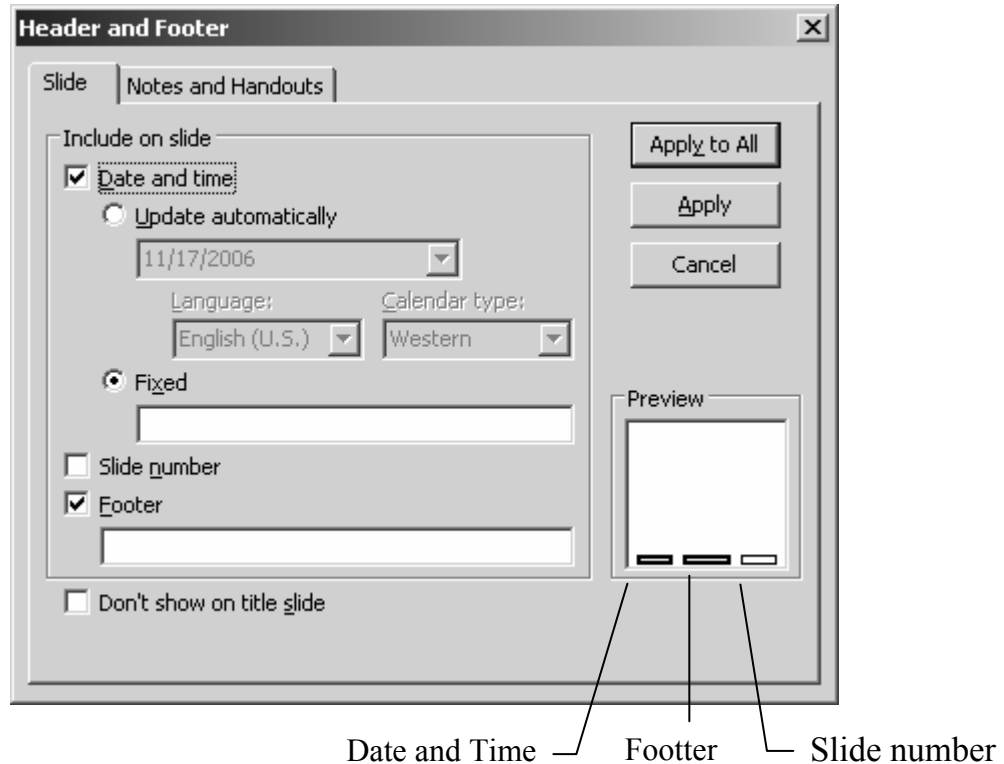
- Chỉ có văn bản mang siêu liên kết mới có gạch chân và đổi màu so với văn bản bình thường, hình vẽ thì không. Để biết một đối tượng có mang siêu liên kết hay không, ta đưa trỏ chuột lên trên đối tượng đó. Nếu trỏ chuột biến thành hình bàn tay  thì đối tượng đó mang siêu liên kết.

- Siêu liên kết sẽ hoạt động khi ta Click vào đối tượng mang siêu liên kết *trong chế độ trình diễn*.

- Một cách khác để tạo siêu liên kết là dùng lệnh **Slide Show/Action Settings**. Ngoài ra, lệnh **Slide Show/Action Buttons** cung cấp cho chúng ta một số hình vẽ mang ý nghĩa tượng trưng nhằm sử dụng dụng cụ cho mục đích tạo siêu liên kết.

g) Tạo tiêu đề đầu, tiêu đề cuối (Header and Footer):

Trong PowerPoint, ta *chỉ có thể chèn Footer vào slide*. Để chèn Footer cho slide, bạn chọn lệnh **View/Header and Footer**, hộp thoại sau đây xuất hiện:



Hộp thoại *Header and Footer*

Thẻ **Slide** cho phép thiết lập một số các thông tin trong Footer của slide như sau:

⇒ **Date and Time** : Nếu bạn chọn mục **Date and Time**, thông tin về ngày giờ sẽ được hiển thị. Khi đó, nếu chọn:

- **Update automatically** : Ngày giờ hiện hành trên máy tính sẽ được hiển thị, với các tùy chọn về định dạng được chọn trong các List Box bên dưới

- **Fixed** : Hiển thị ngày giờ theo giá trị được nhập trong hộp nhập bên dưới.

⇒ **Slide number** : Hiển thị số thứ tự của slide;

⇒ **Footer** : Hiển thị nội dung được nhập trong hộp nhập bên dưới.

⇒ **Apply** : Các thiết lập sẽ chỉ áp dụng cho slide hiện hành.

⇒ **Apply All** : Các thiết lập sẽ được áp dụng cho tất cả các slide trong tập tin trình diễn.

Thẻ **Notes and Handouts** cho phép thiết lập một số các thông tin hiển thị trên Header và Footer của trang in (thông tin này chỉ hiển thị khi bạn in ra máy in).

3. Định dạng tổng thể các slide:

a) Sử dụng các khuôn mẫu có sẵn (*Design Template*):

Chọn lệnh **Format/Slide Design**, Task Pane sẽ hiển thị với chức năng *Slide Design/Design Template*.

Ý nghĩa các mục chọn như sau:

➤ **Used in This Presentaion** : Những mẫu định dạng đang được dùng trong file trình diễn.

➤ **Recently Used** : Những mẫu đã được dùng.

➤ **Available for Use** : Những mẫu khả dụng.

➤ **Browse** : Mở các file trình diễn khác để sao chép định dạng.

Nếu muốn áp dụng một khuôn mẫu cho slide hiện hành, ta Click vào nó.

Đưa chuột lên một khuôn mẫu và Click vào nút lệnh bên phải sẽ làm xuất hiện menu ngữ cảnh gồm các lệnh:

➤ **Apply to All Slides** : Áp dụng khuôn mẫu được chọn lên tất cả các slide trong file trình diễn.

➤ **Apply to Selected Slides** : Áp dụng khuôn mẫu lên các slide được chọn.

➤ **Show Large Previews** : Bật/tắt hiển thị các khuôn mẫu ở kích thước lớn để xem trước.



Task Pane với chức năng *Design Template*

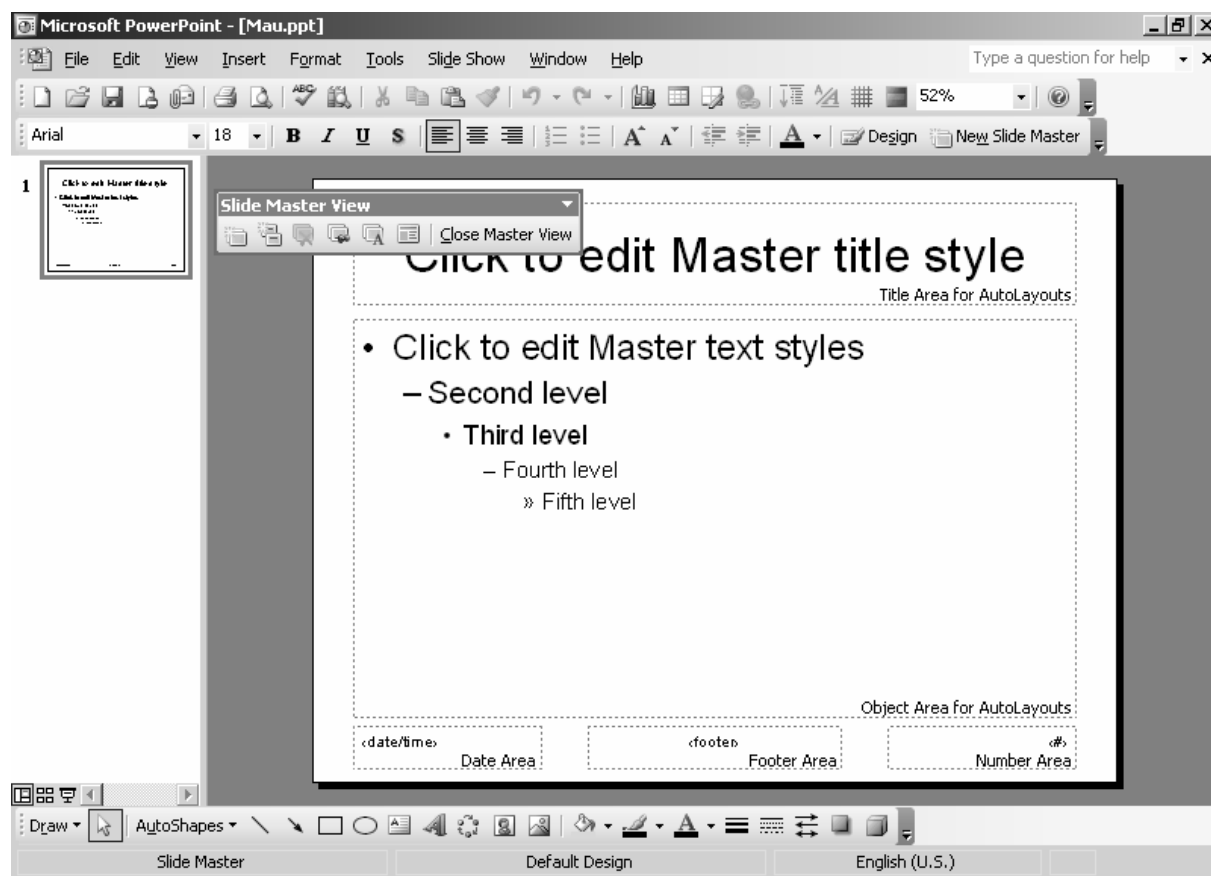
b) Định dạng Slide Master:

Slide Master có thể hiểu như một *slide mẫu* cho một tập tin trình diễn. *Việc thay đổi định dạng trên Slide Master sẽ tác động đến tất cả các slide trong file trình diễn.*

Như vậy, mỗi mẫu slide định dạng sẵn vừa nói ở mục 3.1 (Design Template) có thể hiểu là một Slide Master. Vì mỗi mẫu slide này có sẵn các định dạng cho trước và có thể áp đặt kiểu định dạng đó cho toàn bộ các slide trên tập tin trình diễn.

Với Slide Master, bạn có thể thay đổi các định dạng văn bản, định dạng biểu đồ, định dạng bảng biểu, định dạng hình vẽ theo các bố cục slide chuẩn (Slide Layout) của PowerPoint. Hơn nữa bạn có thể thiết lập các tiêu đề đầu, tiêu đề cuối, chèn số trang, chèn thêm hình ảnh vào slide. Khi đó, định dạng và bố cục toàn bộ các slide trên tập tin trình diễn sẽ được thay đổi theo như Slide Master. Cách thiết lập Slide Master như sau:

Chọn lệnh **View/Master/Slide Master**, màn hình làm việc với Slide Master xuất hiện như sau:



Cửa sổ *Slide Master*

Việc định dạng các thành phần trên Slide Master cũng thực hiện như đối với các slide bình thường.

Và cần lưu ý là bất kỳ thành phần nào được đưa thêm vào Slide Master cũng đều sẽ xuất hiện trên tất các slide của file trình diễn. Điều này có thể ứng dụng để đưa logo, hình nền hay các nút lệnh vào tất cả slide một cách nhanh chóng.

c) Thay đổi màu sắc cho các thành phần trên slide (Color Schemes):

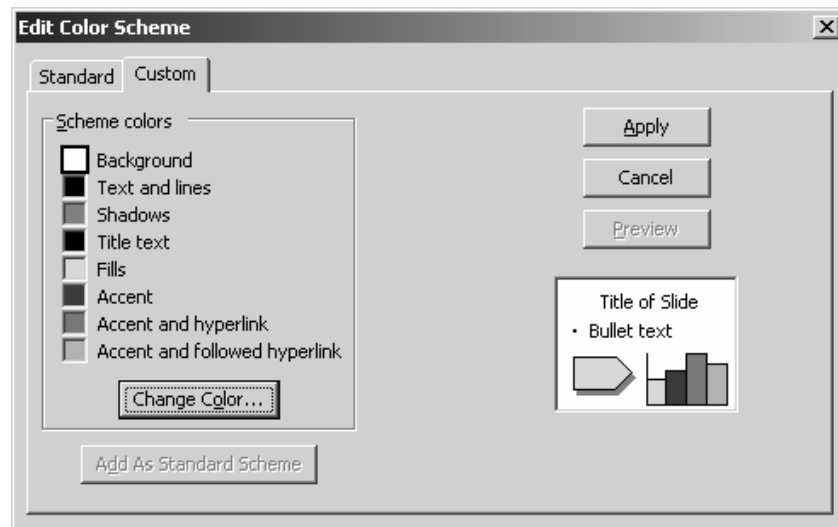
Tính năng này giúp thay đổi màu sắc của các đối tượng hiển thị thông tin trên slide hiện hành của tập tin trình diễn (*ngoại trừ các hình nền*). Có rất nhiều bộ màu có thể chọn, mặt khác cũng có thể thay đổi màu sắc chi tiết đối với từng loại đối tượng trên slide một cách đồng bộ trên tất cả slide hoặc chỉ cục bộ với slide đang chọn.

Để thực hiện chức năng này, hiển thị Task Pane với chức năng Slide Design, sau đó chọn lệnh **Color Schemes**. Các bộ màu sẽ được hiển thị bên dưới. Bộ màu có khung màu xanh bao quanh là bộ màu đang được sử dụng.

Ta có thể Click để áp dụng một bộ màu lên slide hiện hành hoặc bật menu ngữ cảnh với các lệnh giống như chức năng *Design Template*.

Để thay đổi một cách chi tiết màu sắc của từng đối tượng trên bộ màu đang được chọn, Click vào lệnh **Edit Color Schemes**.

Hộp thoại này gồm 2 thẻ, ở đây ta chỉ quan tâm đến thẻ **Custom**.



Hộp thoại *Edit Color Schemes*

↪ **Scheme colors** : Danh sách các đối tượng có thể thay đổi màu cùng với màu sắc hiện tại của chúng. Ô màu có hình chữ nhật bao quanh là màu của đối tượng đang được chọn.

↪ **Change Color** : Hiển thị hộp thoại chọn màu.

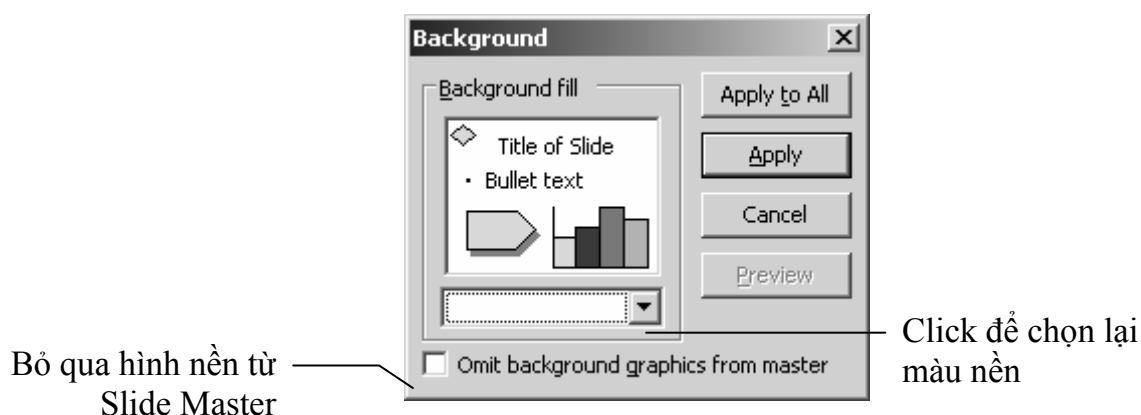
↪ **Apply** : Lưu giữ các thay đổi vào bộ màu hiện hành và đóng hộp thoại.

↪ **Cancel** : Đóng hộp thoại, không lưu các thay đổi.

↪ **Preview** : Áp dụng thay đổi vào slide hiện hành để xem thử, sau đó có thể chọn lệnh **Apply** để áp dụng chính thức hoặc **Cancel** để bỏ thay đổi.

↪ **Add As Standard Scheme** : Lưu bộ màu được tùy biến vào danh sách các bộ màu chuẩn của chương trình.

Đặc biệt, đối với màu nền (Background) của slide, ta có thể áp dụng các tùy chọn cao cấp hơn. Để thực hiện, chọn lệnh **Format/Background**, hộp thoại Background sẽ được hiển thị:



Hộp thoại *Background*

IV. SỬ DỤNG CÁC HIỆU ỨNG ĐỘNG.

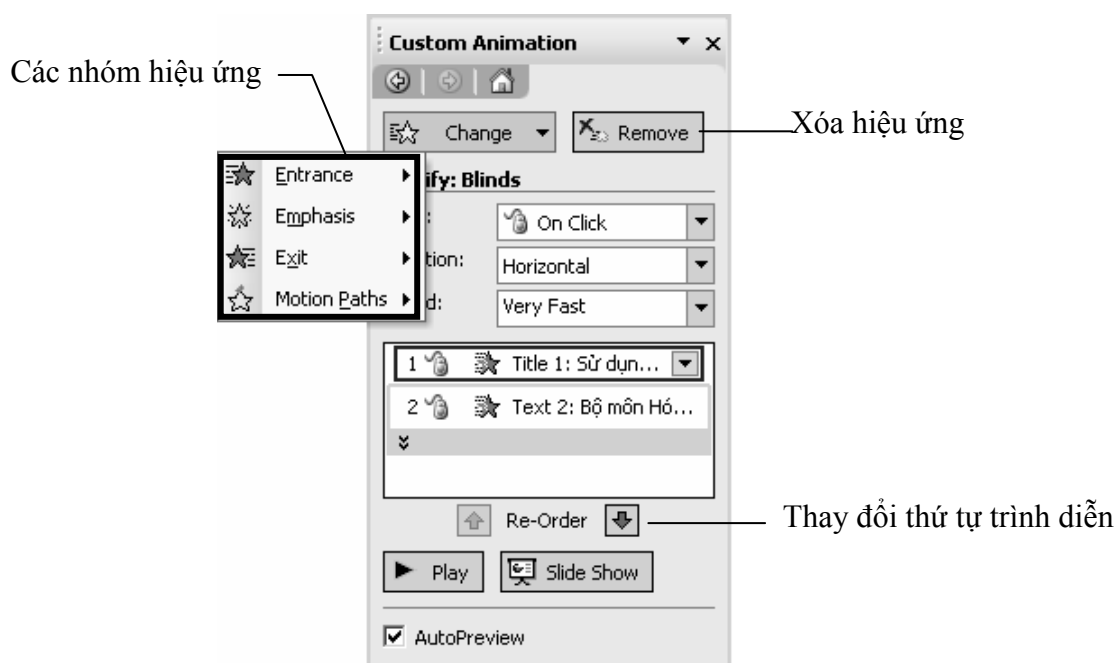
Một trong những điểm mạnh của PowerPoint là khả năng thiết lập các hiệu ứng động (*animation effects*). Với các hiệu ứng này, thông tin trên slide của bạn sẽ được sinh động hơn, hấp dẫn và thu hút người theo dõi hơn. Tuy nhiên cái gì cũng có mặt thuận và mặt nghịch của nó, lưu ý rằng bạn cũng không nên quá lạm dụng vào các hiệu ứng hoạt hình này, tránh trường hợp học sinh cảm thấy nhàm chán hoặc mất tập trung vào chủ đề chính.

1. Áp dụng cho các thành phần của một trang slide (dùng *Custom Animation*):

Cách áp dụng hiệu ứng động cho các loại đối tượng (bao gồm văn bản, hình vẽ hoặc ảnh, biểu đồ) là như nhau, tuy nhiên các tùy chọn cao cấp lại khác nhau ở từng loại đối tượng.

Để áp dụng hiệu ứng động cho các đối tượng, ta cần chọn đối tượng rồi thực hiện lệnh *Slide Show/Custom Animation* hoặc chọn từ menu của Task Pane.

Hình bên dưới minh họa cho đối tượng văn bản với hiệu ứng *Blinds*.



Task Pane với chức năng *Custom Animation*

Trong *Custom Animation* có 4 nhóm hiệu ứng, bao gồm:

↳ **Entrance** (đi vào): Gồm các hiệu ứng làm *xuất hiện* đối tượng theo các cách thức khác nhau.

↳ **Emphasis** (nhấn mạnh): Như tên gọi, nhóm hiệu ứng này nhằm nhấn mạnh đối tượng, bao gồm các hiệu ứng biến dạng, đổi màu hoặc xoay đối tượng...

↳ **Exit** (thoát ra): Các hiệu ứng của nhóm này giống với nhóm Entrance nhưng có tác dụng là làm *biến mất* đối tượng.

↳ **Motion Paths**: Đây là nhóm hiệu ứng có thể sử dụng để làm hoạt hình, gồm các hiệu ứng di chuyển đối tượng theo các đường vẽ có sẵn hoặc được vẽ bằng tay.

Tùy chọn chung cho các loại hiệu ứng như sau:

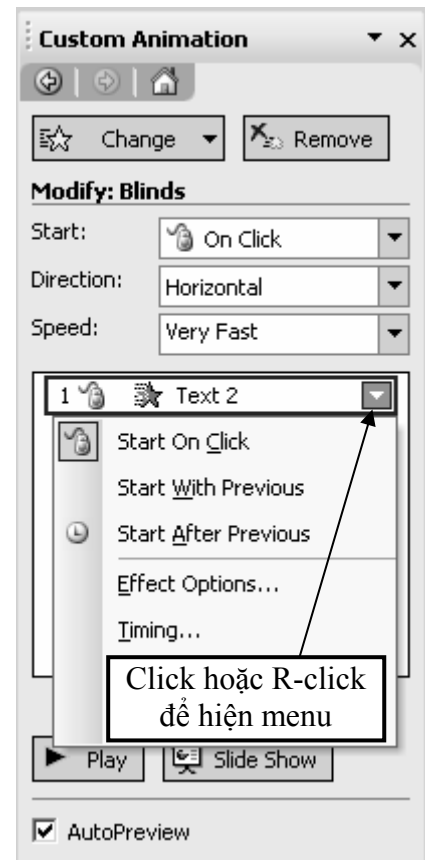
⇒ **Start** : Cách thức bắt đầu hiệu ứng, bao gồm:

- **On Click** : Click để bắt đầu bắt đầu.
- **With Previous** : Cùng lúc với hiệu ứng liền trước.
- **After Previous**: Sau hiệu ứng liền trước.

⇒ **Direction** : Hướng bắt đầu của hiệu ứng. Tùy chọn này thay đổi tùy hiệu ứng và không có ở một số hiệu ứng.

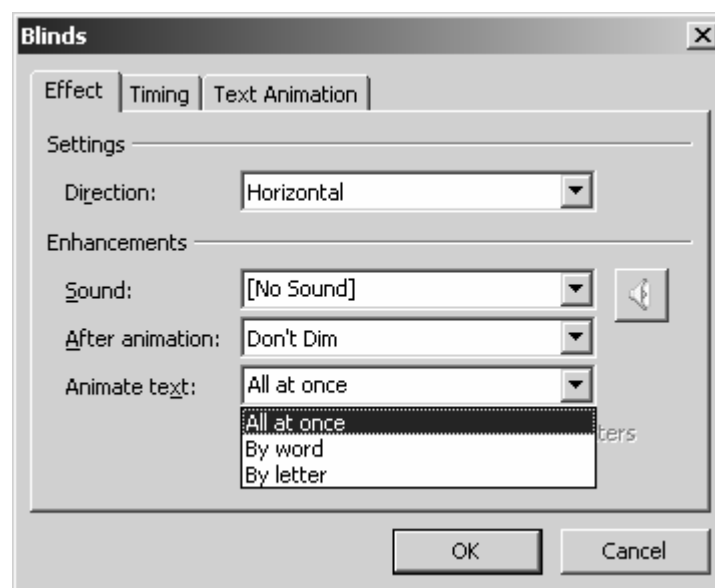
⇒ **Speed** : Tốc độ trình diễn:

- **Very Slow**: Rất chậm.
- **Slow** : Chậm.
- **Medium** : Vừa.
- **Fast** : Nhanh.
- **Very Fast** : Rất nhanh.



Để thay đổi các tùy chọn cho hiệu ứng, chọn lệnh **Effect Options** trên menu hiệu ứng, hộp thoại Effect Options sẽ xuất hiện.

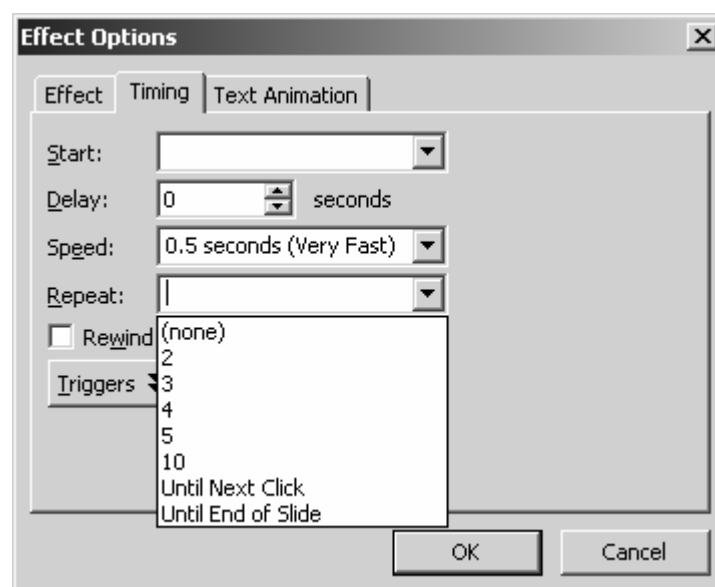
a) Tùy chọn về hiệu ứng:



Hộp thoại **Effect Options** với thẻ **Effect**

- ⇒ **Sound** : Âm thanh đi kèm hiệu ứng.
- ⇒ **After animation** : Các hoạt động sau khi thực hiện xong hiệu ứng:
 - **More colors** : Đổi màu.
 - **Don't Dim (mặc định)** : Giữ nguyên.
 - **Hide After Animation** : Biến mất.
 - **Hide on Next Mouse Click** : Biến mất khi Click.
- ⇒ **Animate text** : Thực hiện hiệu ứng đối với văn bản:
 - **All at once** : Tất cả.
 - **By word** : Trên từng từ.
 - **By letter** : Trên từng ký tự.

b) Tùy chọn về thời gian:



Hộp thoại *Effect Options* với thẻ *Timing*

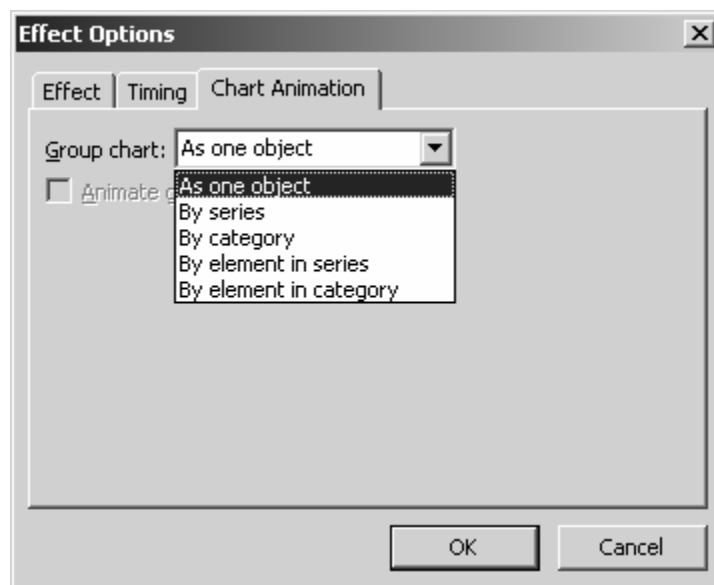
- ⇒ **Delay** : Số giây chờ trước khi bắt đầu hiệu ứng.
- ⇒ **Repeat** : Số lần lặp lại hiệu ứng:
 - **(none)** : Chỉ thực hiện một lần.
 - **2, 3, 4, 5, 10** : Số lần lặp cụ thể, *có thể nhập số khác*.
 - **Until Next Click** : Lặp cho đến khi Click.
 - **Until End of Slide** : Lặp cho đến khi chuyển sang slide khác.

c) Tùy chọn về hoạt hình:

Tùy chọn này chỉ cần sử dụng trên đối tượng văn bản có các đoạn (paragraph) phân cấp hoặc trên biểu đồ.

Đối với đối tượng văn bản: Ta chọn thẻ Text Animation, trong list box **Group Text**, chọn cấp bắt đầu hoạt hình.

Đối với đối tượng biểu đồ:



Hộp thoại *Effect Options* với thẻ *Chart Animation*

Group chart : Tùy chọn hiệu ứng hoạt hình trên biểu đồ:

- **As one object :** Áp dụng trên toàn bộ biểu đồ.
- **By series :** Theo dòng trong bảng dữ liệu.
- **By category :** Theo cột trong bảng dữ liệu.
- **By element in series :** Theo từng ô trên dòng trong bảng dữ liệu.
- **By element in category :** Theo từng ô trên cột trong bảng dữ liệu.

d) Nói thêm về nhóm hiệu ứng *Motion Paths*:

Đây là một nhóm hiệu ứng khá hữu ích trong thiết kế hoạt hình. Ngoài những đường vẽ rất phong phú được cung cấp sẵn, ta có thể dùng lệnh ***Draw Custom Path*** để vẽ đường tùy ý.

Khi R-Click trên một đường vẽ của một hiệu ứng Motion Path, ta có các lệnh sau đây:

✎ **Edit Points :** Cho phép di chuyển, thêm hoặc bớt các điểm nối trên đường gấp khúc hoặc đường cong.

↪ **Open/Close Path** : Làm mở hoặc đóng đối với các đường khép kín. Sau khi mở một đường khép kín, ta có thể dùng lệnh **Edit Points** để di chuyển hai đầu của đường khép kín sang vị trí khác để tạo thành đường vẽ tùy ý.

↪ **Reverse Path Direction** : Mỗi đối tượng luôn di chuyển theo đường vẽ từ điểm bắt đầu (*màu xanh*) đến điểm kết thúc (*màu đỏ*). Lệnh này sẽ làm đảo ngược chiều di chuyển của đối tượng.

e) Một số lưu ý:

- Một số hiệu ứng thuộc nhóm **Motion Paths** chỉ cho thay đổi hoặc xóa hiệu ứng, tất cả các hiệu ứng còn lại đều có thể áp dụng nhiều lần trên cùng một đối tượng. Thứ tự áp dụng sẽ là thứ tự bắt đầu hiệu ứng.
- Các tùy chọn trên hộp thoại **Effect Options** có thể thay đổi, nhiều ít khác nhau tùy theo loại hiệu ứng đang dùng.
- Các đường vẽ trong các hiệu ứng thuộc nhóm **Motion Paths** sẽ không xuất hiện khi trình diễn.

2. Hiệu ứng động cho slide:

Để áp dụng hiệu ứng động cho slide khi mới xuất hiện, ta chọn lệnh **Slide Show/Slide Transition**. Các tùy chọn cho hiệu ứng khá đơn giản và được trình bày ngay trên Task Pane.

V. KỸ THUẬT TRÌNH DIỄN.

1. Cách bắt đầu và kết thúc trình diễn:

Trình diễn là quá trình thể hiện nội dung các slide đã thiết kế được trong tập tin trình diễn lên toàn bộ màn hình. Có hai cách thức để thực hiện trình diễn các slides:

- Trường hợp ta muốn trình diễn từ slide hiện hành hoặc xem lại các hiệu ứng động đã áp dụng trên slide, dùng lệnh **Slide Show (Shift+F5)** ở bên dưới danh sách các slide đã tạo hoặc trên Task Pane.
- Nếu muốn trình diễn từ slide đầu tiên, dùng lệnh **Slide Show/View Show (F5)**.

Ta có thể dừng việc trình diễn bất cứ lúc nào bằng cách nhấn phím **Esc** hoặc chọn lệnh **End Show** trên menu khi R-Click trong khi trình diễn.

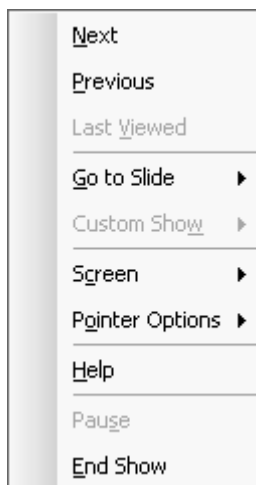
2. Bắt đầu các hiệu ứng và chuyển slide, quay lại hiệu ứng trước:

Nếu các đối tượng trên slide được áp dụng hiệu ứng động với cách thức bắt đầu là **On Click**, ta phải Click hoặc nhấn phím Space hoặc mũi tên phải (→) để bắt đầu hiệu ứng. Và ta cũng phải làm như trên để chuyển từ slide này sang slide kế tiếp.

Để quay lại hiệu ứng trước đó, nhấn phím mũi tên trái (←).

3. Các hoạt động khác khi trình diễn:

Trong khi trình diễn, ta có thể R-Click để hiển thị menu ngữ cảnh:



Menu ngữ cảnh trong khi trình diễn

Next, Previous : Tương tự như nhấp phím mũi tên phải hay trái.

Go to Slide : Chuyển đến một slide bất kỳ, chọn trong danh sách xổ xuống.

Screen : Đổi màu màn hình sang trắng (*White Screen*) hoặc đen (*Black Screen*). Click hoặc nhấn phím bất kỳ để quay lại trình diễn.

Pointer Options : Gồm các lệnh đổi dạng con trỏ chuột. Rất hữu ích trong trường hợp ta muốn vẽ hình minh họa hoặc highlight một dòng văn bản.

VI. BÀI TẬP ỨNG DỤNG.

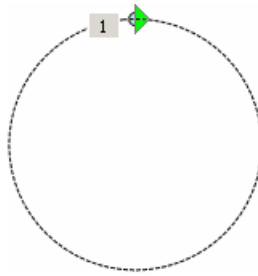
1. Bài tập 1:

Thiết kế mô hình mẫu nguyên tử bo:

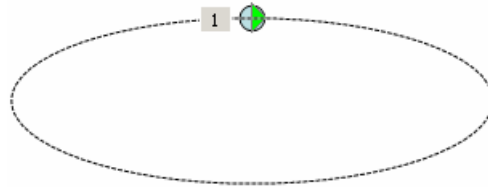
Bước 1: Vẽ electron. Dùng công cụ *Oval*  để vẽ một hình tròn tượng trưng cho electron. Chọn màu tô và chỉnh kích thước tùy ý.

Bước 2: Tạo hiệu ứng chuyển động cho electron.

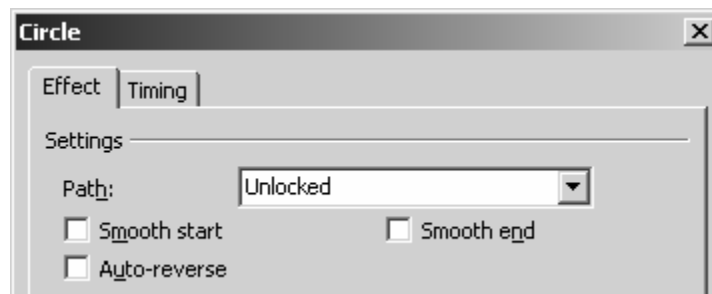
- Click chọn electron (nếu chưa chọn).
- Chọn lệnh *Slide Show/Custom Animation*.
- Chọn lệnh *Add Effect/Motion Paths*. Chọn hiệu ứng chuyển động tròn *Circle*.



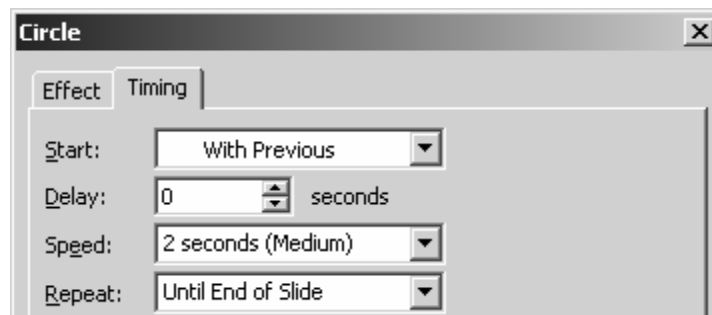
d. Click chọn quỹ đạo của electron và chỉnh lại thành hình elip.



e. Chỉnh các thông số: R-Click trên tên hiệu ứng ở Task Pane, chọn lệnh **Effect Options**. Chỉnh các thông số như hình sau:



f. Chuyển sang thẻ **Timing**, chỉnh các thông số như hình sau:



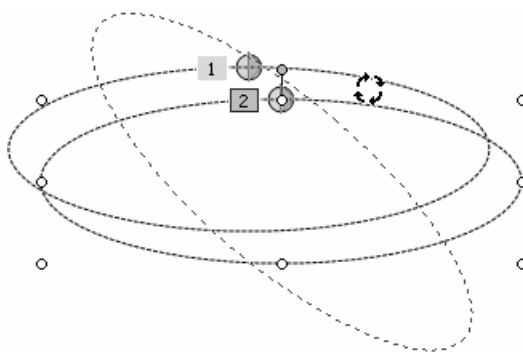
Chú ý:

- Electron phải nằm đúng vị trí của mũi tên màu xanh trên quỹ đạo.
- Di chuyển electron sẽ làm quỹ đạo di chuyển theo. Nếu di chuyển quỹ đạo thì electron không di chuyển.
- Trước khi điều chỉnh kích thước, màu sắc... của quỹ đạo ảo nên đóng cửa sổ Task Pane lại. Khi đó quỹ đạo thật sẽ không xuất hiện, việc chỉnh sửa quỹ đạo ảo sẽ dễ dàng hơn.

Bước 3: Tạo chuyển động của những electron khác.

a. **Copy** và **Paste** electron đã có quỹ đạo chuyển động, ta sẽ được một electron mới cùng quỹ đạo tương ứng.

b. Click trên quỹ đạo của electron mới. Drag xoay tròn hình tròn nhỏ màu xanh tại điểm bắt đầu để xoay quỹ đạo đến vị trí mong muốn.



c. Drag quỹ đạo sao cho electron lại nằm đúng ngay điểm bắt đầu. Drag electron để sắp xếp lại các quỹ đạo..

d. Lặp lại các bước a, b và c cho các electron còn lại.

Bước 4: *Vẽ quỹ đạo ảo cho electron.* Do quỹ đạo chuyển động của electron không xuất hiện khi trình diễn hiệu ứng, ta phải vẽ một hình elip làm quỹ đạo ảo cho electron.

a. Dùng công cụ **Oval** vẽ một elip.

b. Chỉnh sửa quỹ đạo ảo: Dùng công cụ **Line Style**  chọn nét vẽ đậm nét, dùng công cụ **Fill Color**  chọn **No Fill**, dùng công cụ **Line Color**  để chọn màu quỹ đạo.

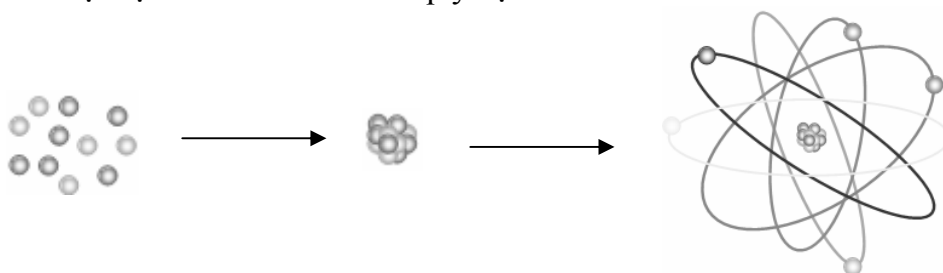
c. Đặt quỹ đạo ảo lên trên quỹ đạo chuyển động của electron và chỉnh kích thước quỹ đạo ảo sao cho chúng trùng khít nhau. Nếu cần, có thể xoay quỹ đạo ảo theo cách xoay quỹ đạo thật.

Bước 5: *Vẽ hạt nhân nguyên tử.*

a. Dùng công cụ **Oval** vẽ các hình tròn nhỏ tượng trưng cho proton, neutron. Tô màu cho proton và neutron khác nhau.

b. Đặt các proton, neutron chồng sát lên nhau. Sau đó chọn tất cả và dùng công cụ **Group** để tạo thành một nhóm.

c. Đặt hạt nhân vào tâm các quỹ đạo.

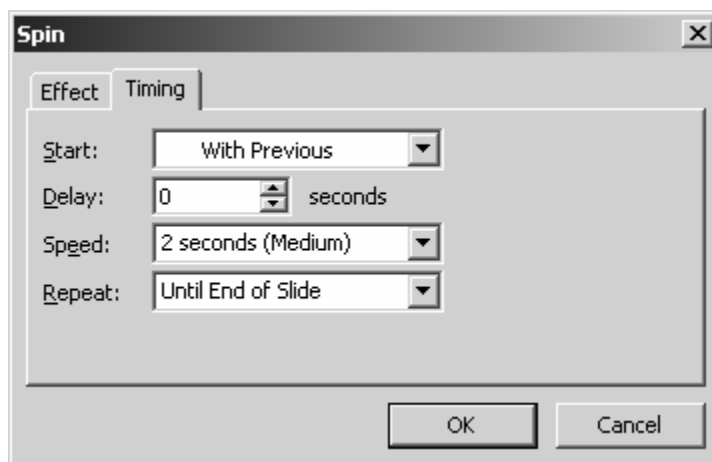


Bước 6: *Tạo chuyển động quay của hạt nhân nguyên tử.*

a. Click chọn hạt nhân (nếu chưa chọn).

b. Chọn lệnh **Slide Show/Custom Animation**.

- c. Chọn lệnh **Add Effect/Emphasis**. Chọn hiệu ứng chuyển động **Spin**.
- d. Chỉnh các thông số **Timing** giống như với các electron.



2. Bài tập 2:

Thiết kế mô hình lai hóa obitan sp:

Bước 1: Vẽ hình 1 vân đạo s và 1 vân đạo p_x (có thể lấy các hình này từ ChemDraw hay ChemWin 6.0). Đặt hai vân đạo nằm thẳng hàng, cách nhau một khoảng.



Bước 2: Tạo chuyển động.

- a. Vân đạo s: Áp dụng hiệu ứng **Motion Paths/Right**. Chọn cách thức bắt đầu (**Timing/Start**) là **On Click**.
- b. Vân đạo p_x : Áp dụng hiệu ứng **Motion Paths/Left**. Chọn cách thức bắt đầu là **With Previous**.
- c. Drag hai vân đạo để điểm kết thúc chuyển động nằm sát nhau.



Bước 3: Tạo hiệu ứng biến mất.

- a. Chọn cả hai vân đạo.

b. Áp dụng hiệu ứng **Exit/Fade**.

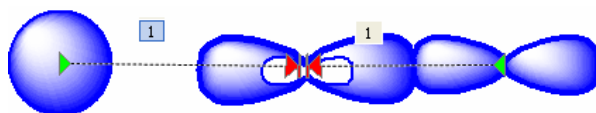
c. Chọn cách thức bắt đầu hiệu ứng của vân đạo s là **After Previous**.

Bước 4: Tạo hiệu ứng xuất hiện của vân đạo sp.

a. Vẽ hình vân đạo sp. Đặt vân đạo này nằm ở giữa tại điểm kết thúc chuyển động của hai vân đạo s và p_x .

b. Áp dụng hiệu ứng **Entrance/Fade**.

c. Chọn cách thức bắt đầu là **With Previous**.



BÀI TẬP

1. Thiết kế mô hình lai hóa obitan sp^2
2. Thiết kế mô hình lai hóa obitan sp^3

TÀI LIỆU THAM KHẢO

21-Nguyễn Trọng Thọ - Ứng dụng tin học trong giảng dạy hóa học – NXB GD – 2002

Chương 6: CHƯƠNG TRÌNH MACROMEDIA FLASH (FLASH)

I. CỬA SỔ ỨNG DỤNG VÀ MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN.

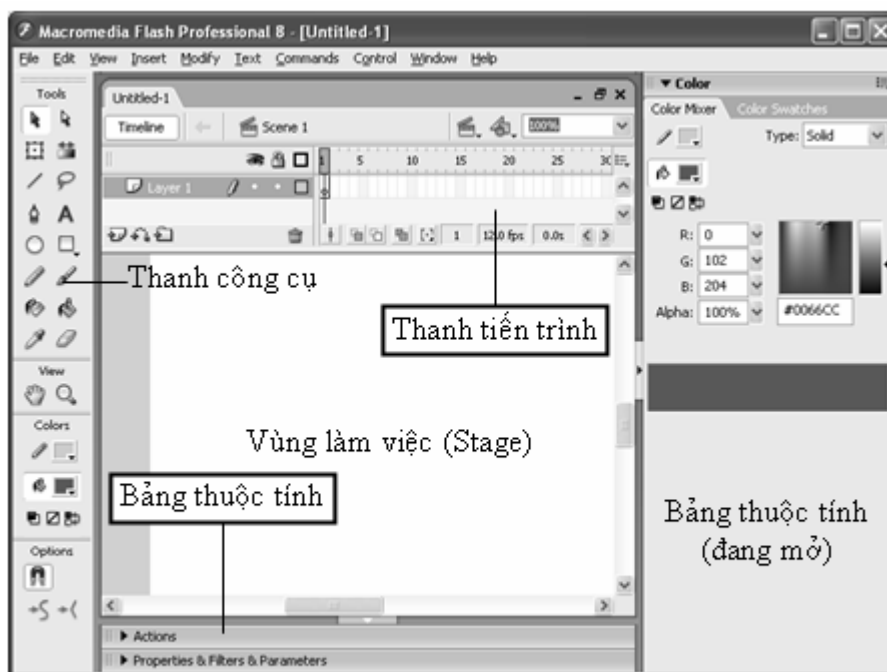
1. Cửa sổ chương trình:



Cửa sổ bắt đầu của chương trình *Flash*

- Để mở lại tập tin cũ, Click vào lệnh **Open** trong mục **Open a Recent Item**, sau đó chọn tập tin muốn mở.

- Để tạo một tập tin mới, Click vào lệnh **Flash Document** trong mục **Create New**.
Cửa sổ làm việc với tập tin mới như sau:



Cửa sổ làm việc với tập tin mới của *Flash*

2. Các khái niệm cơ bản:

- Thuộc tính (Properties): Là các tính chất áp dụng cho đối tượng.
- Lớp (Layer): Là nơi chứa các hình vẽ, đối tượng, được xem là thành phần của tiến trình hoạt hình. Các lớp được xếp và chồng lên nhau (che phủ nhau), có bao nhiêu lớp cũng được.
- Lớp dẫn (Guide Layer): Là lớp dùng làm khung, sườn để bố trí các lớp khác.
- Khung (Frame): Cửa sổ thao tác.
- Tập tin .FLA: Tập tin chứa nội dung của Flash, tương tự như .DOC chứa nội dung văn bản của MS Word.
- Tập tin .SWF: Tập tin đã chuyển sang hoạt hình của Flash.

II. THANH MENU.

Một số lệnh cơ bản như Save, Copy, Paste, ... trong *Macromedia Flash* có chức năng tương tự như ở các chương trình khác, đồng thời hệ thống menu của *Macromedia Flash* cũng rất phức tạp. Do đó, ở đây chúng tôi chỉ giới thiệu một số lệnh cần thiết dùng trong khuôn khổ giáo trình này.

1. Menu File :

- ✎ **Export** : Xuất tập tin hiện hành (dạng .fla) sang dạng khác.
- ✎ **Import** : Đưa các đối tượng được chọn vào tập tin hiện hành.
 - **Import to Stage** : Đưa đối tượng được chọn vào vùng làm việc.

➤ **Import to Library** : Đưa đối tượng được chọn vào bảng Library.

2. Menu Edit :

↪ **Paste in Center** : Dán hình đã chọn vào giữa vùng làm việc (Stage).

↪ **Paste in Place** : Dán hình đã chọn vào tại vị trí cũ của hình đó.

3. Menu View :

↪ **Zoom in** : Phóng to vùng làm việc.

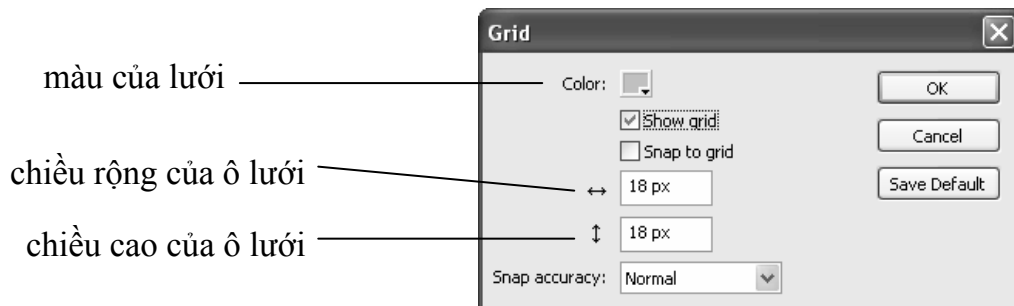
↪ **Zoom out**: Thu nhỏ vùng làm việc.

↪ **Magnification** : Thay đổi kích thước vùng làm việc theo tỉ lệ.

↪ **Grid** : Bật/tắt hiển thị và điều chỉnh các thông số lưới trong vùng làm việc. Việc hiển thị lưới giúp cho ta đặt các hình ảnh vào các vị trí trên Stage dễ dàng và chính xác hơn.

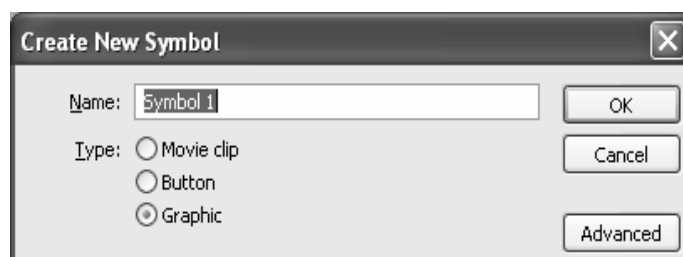
➤ **Show Grid** : Bật/tắt hiển thị lưới.

➤ **Edit Grid** : Điều chỉnh các thông số liên quan đến lưới qua hộp thoại sau:



4. Menu Insert:

↪ **New Symbol** : cho phép chèn một đối tượng nào đó vào Library.



Hộp thoại *Creat New Symbol*

Name : Tên của đối tượng chèn vào

Type : Loại đối tượng chèn vào

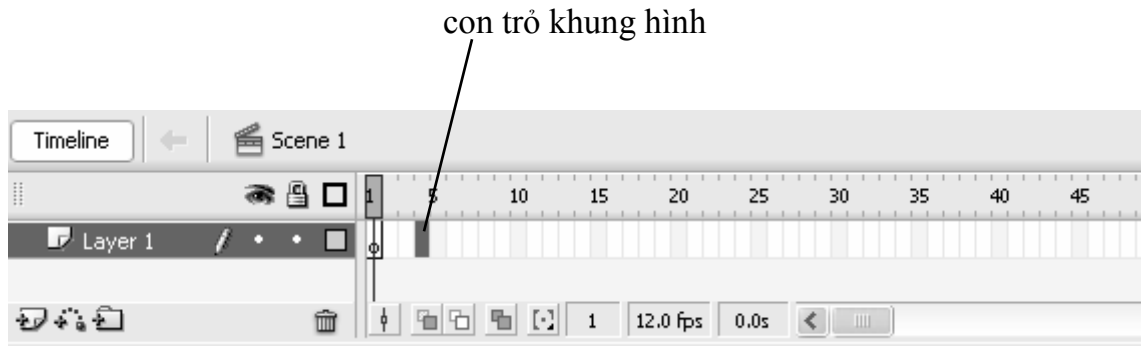
Movie clip : Đối tượng chèn vào là hình ảnh động

Button : Đối tượng chèn vào là các nút điều khiển

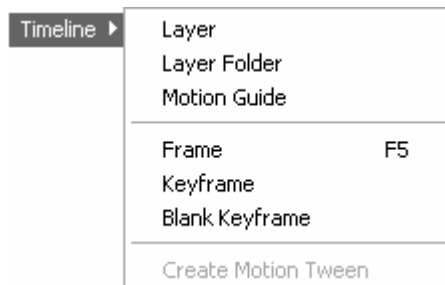
Graphic : Đối tượng chèn vào là hình ảnh tĩnh.

👉 **Timeline (bảng tiến trình)** : Cho phép chèn thêm các bộ phận trong bảng Timeline. Đây là một phần rất quan trọng trong Flash.

Giải thích thêm về bảng tiến trình :



Tất cả nội dung mà bạn làm việc trong một tập tin của Flash được bố trí trong bảng tiến trình. Một con trỏ khung hình di chuyển dọc theo bảng tiến trình và thể hiện khung hình hiện tại. Trong timeline có nhiều Layer, mỗi Layer gồm nhiều khung hình (frame hoặc Keyframe). Các khung hình được sắp xếp theo thứ tự thời gian. Khung hình thuộc Layer sau sẽ nằm trên khung hình của Layer trước khi thể hiện trong Flash.



Layer: chèn thêm một Layer mới. Layer có thể hiểu là một “lớp” trong đó có chứa các đối tượng hình ảnh của Flash. Đối tượng thuộc Layer trước sẽ nằm dưới đối tượng thuộc Layer sau khi hiển thị trong Flash.

Layer Folder: chèn thêm một thư mục mới để chứa các Layer. Việc chèn thêm Layer Folder giúp cho bảng Timeline gọn nhẹ hơn.

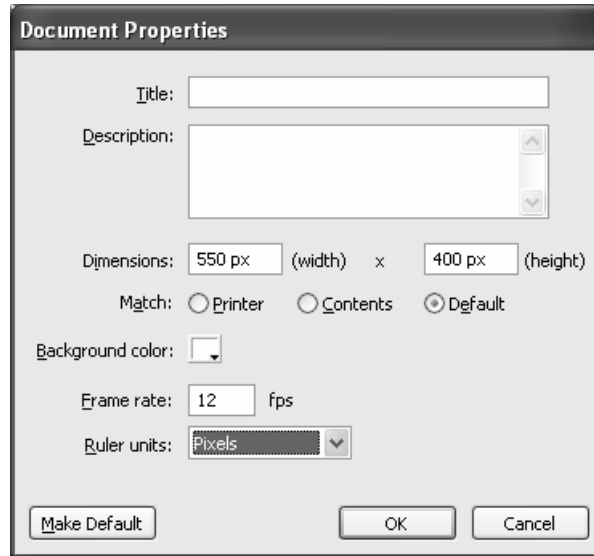
Frame: thêm một frame ở vị trí được chọn.

Keyframe: thêm một keyframe ở vị trí được chọn.

Blank Keyframe: thêm một keyframe trống ở vị trí được chọn.

5. Menu Modify:

👉 **Document** : hiển thị hộp thoại Document Properties



Hộp thoại *Document Properties*

Dimensions: Kích thước khung hình

+ Width: Chiều rộng

+ Height: Chiều cao

Background color: Màu nền của khung hình.

Frame rate: Số khung hình xuất hiện trong 1 giây (thường dùng nhất là 12).

Ruler units: Đơn vị sử dụng trong thước canh (pixels, inches, ...).

☞ **Arrange** : trật tự sắp xếp các đối tượng hình ảnh trong cùng một Layer.

➤ **Bring to Front** : Đặt đối tượng đã chọn lên trước những đối tượng còn lại.

Ví dụ : Muỗng đang nằm sau phễu và phễu nằm sau bình cầu.

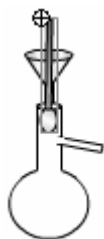


Để đưa muỗng nằm trước phễu và bình cầu ta làm như sau:

- Dùng nút công cụ trong bảng công cụ Tools để chọn lấy muỗng.

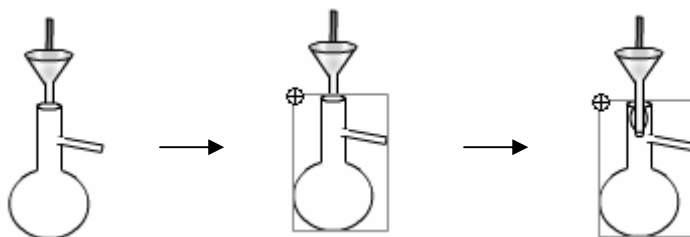


- Chọn ***Bring to front***. Khi đó muỗng sẽ nằm trước phễu và bình cầu.



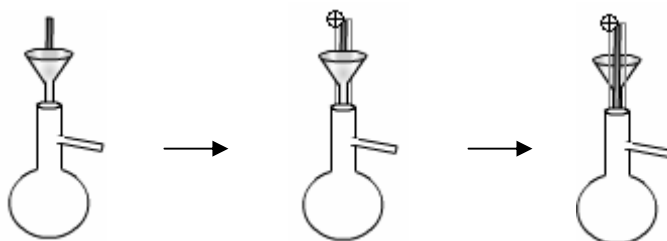
➤ **Sent to Back** : Đặt đối tượng đã chọn nằm phía sau những đối tượng còn lại.
Cách thực hiện tương tự như đối với ***Bring to Front***.

Ví dụ:

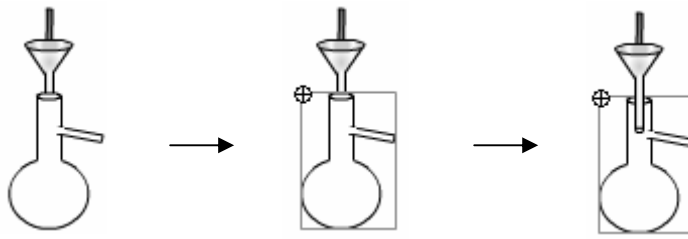


➤ **Bring Forward** : Đặt đối tượng đã chọn lên trước đối tượng nằm kế trước.

Ví dụ:

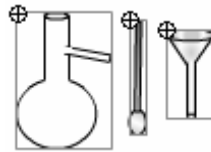


➤ **Sent Backward** : đặt đối tượng đã chọn ra sau đối tượng nằm kế sau nó.



➤ **Group** : nhóm những đối tượng riêng lẻ thành một đối tượng duy nhất.

Ví dụ: Để nhóm các đối tượng muỗng, phễu, bình cầu thành một đối tượng ta làm như sau:



- Dùng nút công cụ  trong bảng công cụ Tools để chọn lấy tất cả các đối tượng.



- Sau đó chọn Group, các đối tượng trên sẽ được nhóm thành một đối tượng.

6. Menu Text:

Cho phép điều chỉnh các thông số liên quan đến văn bản

↵ **Font** : Kiểu chữ

↵ **Size** : Kích cỡ của chữ

↵ **Style** : In đậm, in nghiêng...

↵ **Align** : Canh lề

↵ **Letter Spacing** : Khoảng cách giữa các ký tự

↵ **Check Spelling** : Kiểm tra lỗi chính tả (tiếng Anh).

7. Menu Control:

↵ **Play** : Chạy thử tập tin Flash vừa thiết kế ngay trong Stage.

↵ **Test Movie** : Chạy thử tập tin Flash trong chính môi trường thử nghiệm.

8. Menu Window:

↵ **Toolbars** : Hiện thị thanh công cụ (Main, Controller, Edit Bar)

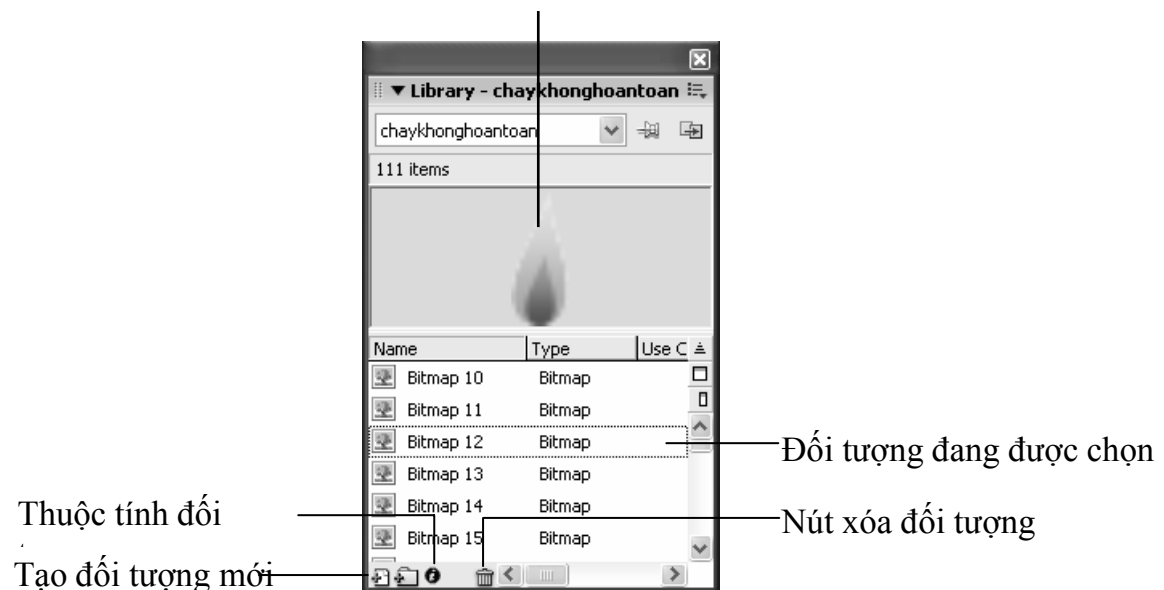
↵ **Timeline** : Hiện thị bảng Timeline

⇒ **Tools** : Hiển thị bảng công cụ

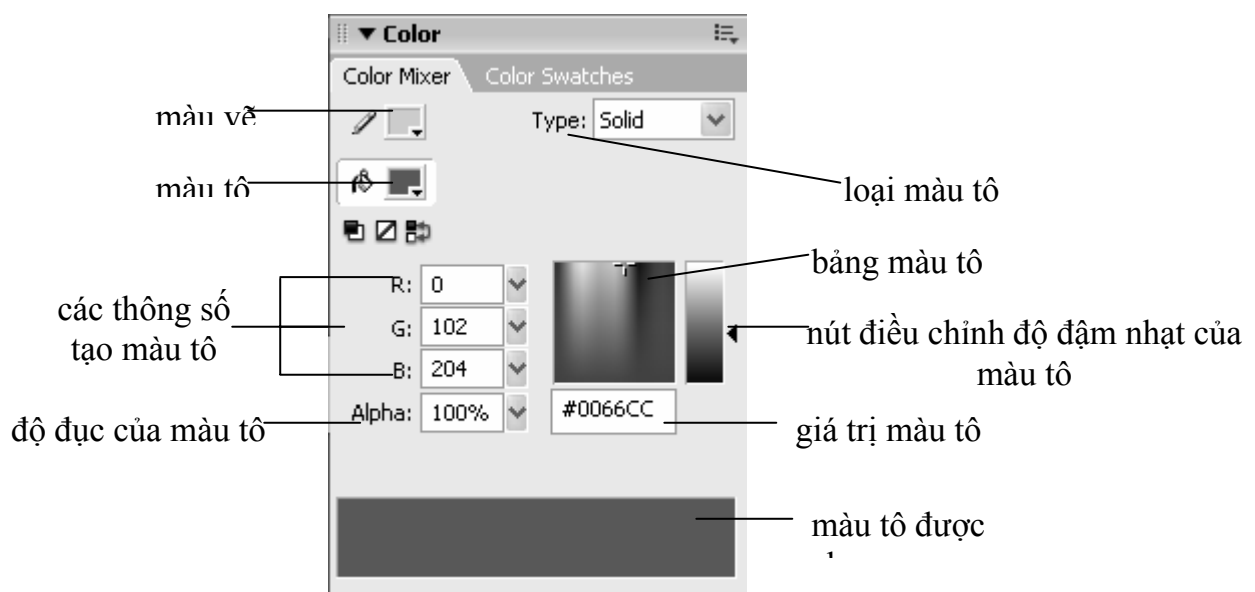
⇒ **Properties** : Hiển thị bảng properties

⇒ **Library** : Hiển thị bảng Library (thư viện): thư viện chứa các biểu tượng (symbol) và các đối tượng khác mà ta sử dụng trong tập tin .fla. Ta có thể xem, đổi tên hoặc chỉnh sửa các thuộc tính của các thành phần trong Library hoặc bổ sung các mục mới vào trong Stage từ trong Library bằng cách kéo và thả biểu tượng vào trong Stage.

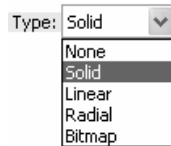
Hình ảnh thể hiện của đối tượng đang được



- **Color Mixer** : hiển thị bảng Color Mixer dùng cho màu tô và màu vẽ.



+ Loại màu tô: có 4 loại màu tô: solid (một màu đồng nhất), linear (nhiều màu lan toả theo chiều dọc), radial (nhiều màu lan toả theo đường tròn), bitmap (tô màu bằng hình ảnh).

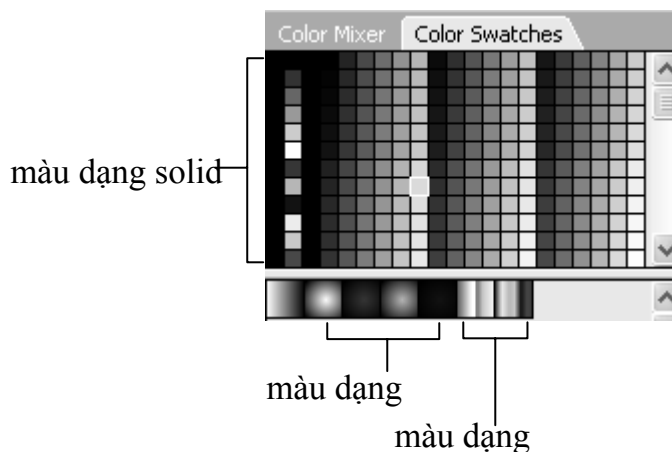


+ Thông số tạo màu: một màu bất kỳ được tạo thành từ sự tổng hợp 3 màu cơ bản là đỏ (R = red), xanh lá (G = green), xanh dương (B = blue).

+ Độ đục của màu tô: nếu một đối tượng có độ đục được thiết lập là 0%, khi đó nó sẽ trong suốt hoàn toàn và không thấy được trên Stage. Ngược lại nếu độ đục là 100% thì nó sẽ thấy được hoàn toàn.

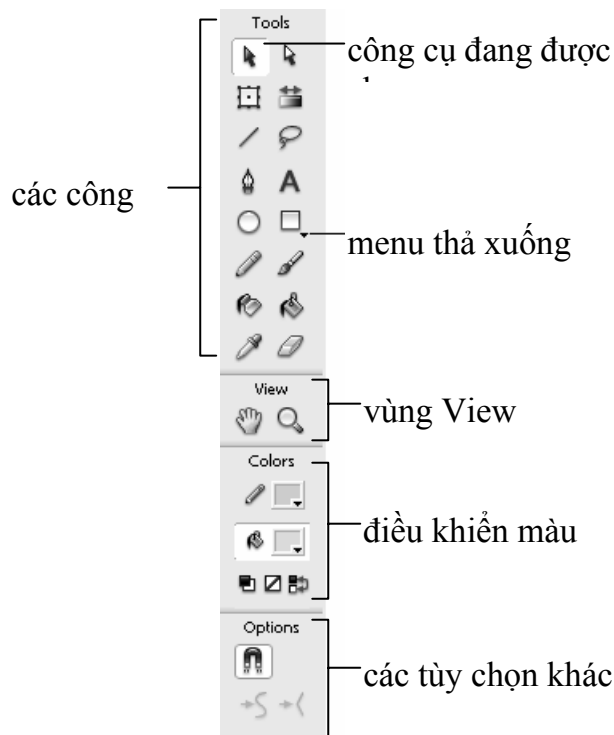
+ Giá trị của màu tô: mỗi màu tô được đặc trưng bởi một giá trị số tương ứng.

- **Color Swatches** : bảng màu tô cho phép ta lựa chọn màu tô trong số những màu có sẵn. Để chọn màu tô ta Click vào ô màu muốn chọn.

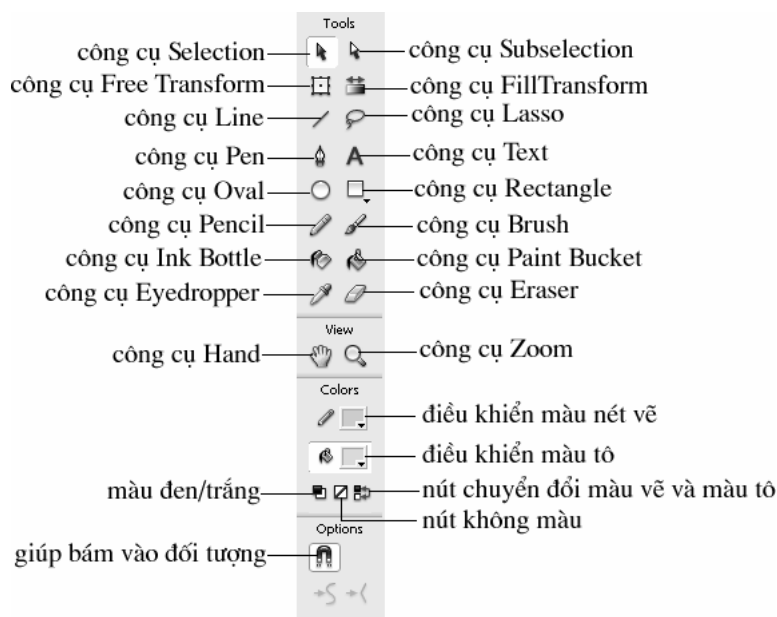


III. THANH CÔNG CỤ (TOOLS).

Gồm 4 phần: Tools, View, Color và Options. Khi di chuyển chuột đến nút công cụ nào thì sẽ xuất hiện một tooltip (là một giải thích ngắn gọn về đối tượng đang được chọn) cho biết tên gọi của công cụ đó. Để chọn nút công cụ nào thì Click vào nút công cụ đó.



Các công cụ có trong bảng công cụ Tools:



a. Vùng Tools:

- Công cụ Selection, Subselection và Lasso dùng để chọn các đối tượng trên Stage.
- Công cụ Line, Oval, Rectangle, Pen, Pencil và Brush dùng để vẽ hình.

- Công cụ Text: dùng để soạn thảo văn bản.
- Công cụ Free và Fill Transforms, dùng để chỉnh sửa hình dạng của hình vẽ.
- Công cụ Ink Bottle, Paint Bucket, Eyedropper dùng để tô màu cho hình vẽ.
- Công cụ Eraser dùng để xóa hình vẽ.

b. Vùng View:

- Công cụ Hand: dùng để di chuyển vùng làm việc.
- Công cụ Zoom: phóng to hay thu nhỏ vùng làm việc.

c. Vùng Color:

Dùng để chọn màu vẽ hoặc màu tô.

Chú ý: Khi một công cụ được chọn, nội dung của bảng kiểm soát Property sẽ thay đổi để phản ánh công cụ đang sử dụng.

IV. BÀI TẬP ỨNG DỤNG.

Để thí nghiệm có hình ảnh đẹp, không bị biến dạng khi phóng to cửa sổ Flash ta nên sử dụng các hình ảnh được vẽ ngay trong Flash. Do đó ta cần vẽ sẵn các hình ảnh cần thiết cho thí nghiệm, sau đó mới bắt đầu thiết kế thí nghiệm. Ngoài ra, để thuận lợi cho việc theo dõi các bước thiết kế mỗi thí nghiệm sau, trước tiên bạn nên xem qua thí nghiệm đã thiết kế sẵn.

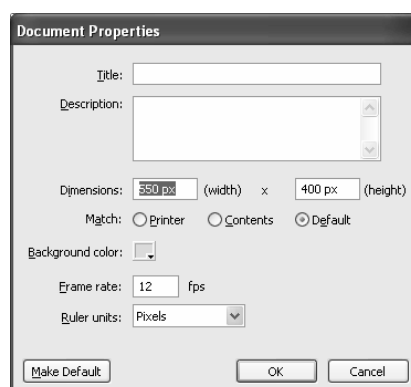
1. Bài tập 1:

Tạo hiệu ứng cho tiêu đề của một thí nghiệm :

Bước 1: Mở cửa sổ làm việc của Flash. Chọn lệnh **Flash Document** ở mục **Create New**.

Bước 2: Thiết lập kích thước của Stage (vùng sáng tác) phù hợp với từng thí nghiệm. Kích thước này là kích thước mà tập tin SWF sẽ được thể hiện.

- Trong bảng Property, Click vào 550 x 400 pixels ở mục Size, hộp thoại Document Property mở ra:



- Điền vào các chỉ số trong phần Dimensions:

+ Width (chiều ngang): 550 px

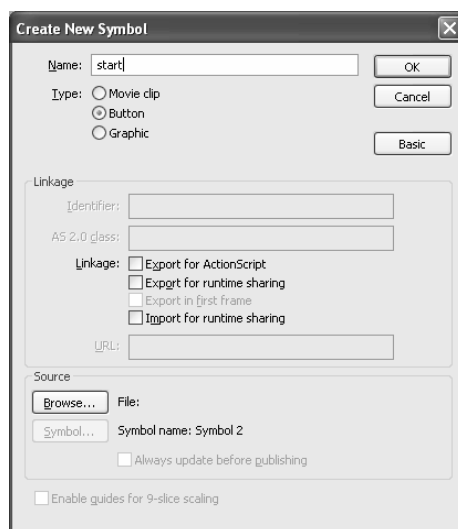
+ Height (chiều cao): 400 px

Bước 3: Vào menu **File/Save** để đặt tên cho tập tin là *dieucheclo* (điều chế clo).

Bước 4: Chọn màu nền cho Flash. Đây là một phần quan trọng trong quá trình thiết kế Flash. Màu nền phải đảm bảo các yêu cầu là làm nổi bật thí nghiệm đồng thời phải tạo cảm giác dễ chịu cho người xem. Trong thí nghiệm này màu nền là màu hồng nhạt.

Trong bảng Property, mục Background chọn màu hồng nhạt.

Bước 5: Vào menu **Insert** chọn **New Symbol** để tạo một symbol là nút điều khiển cho đoạn Flash.



Trong hộp thoại **Create New Symbol** đặt tên cho symbol là *start*, check vào ô **Button** (nút) trong mục **Type**. Sau đó Click **OK**, vùng thiết kế symbol mở ra.

5.1. Tạo nút điều khiển “bật” cho Flash.

- Dùng công cụ Oval  vẽ một hình elip tượng trưng cho nút điều khiển:



- Dùng công cụ Text  để tạo ra từ “start”: **start**

- Đặt từ “start” lên trên hình elip, dùng công cụ Selection  chọn hết cả 2 đối tượng trên. Sau đó dùng lệnh Ctrl G để nhóm 2 đối tượng thành một.

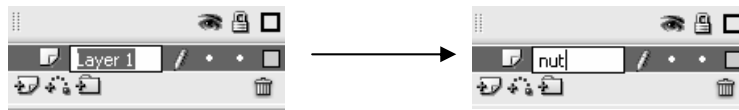


Sau khi đã tạo xong nút điều khiển ta quay trở lại vùng sáng tác ban đầu bằng cách Click vào biểu tượng  trên thanh sáng tác.

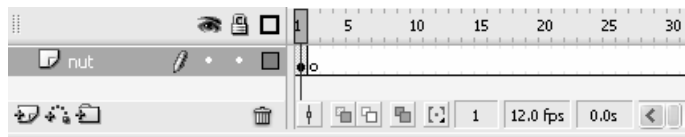
5.2. Đưa nút điều khiển vào trong Stage:

Symbol vừa tạo thành sẽ được lưu trữ trong Library, ta cần đưa nút điều khiển từ trong Library vào vùng sáng tác.

- D-Click vào tên Layer 1 để đặt tên cho layer 1 là ***nut***.



- Click vào keyframe đầu tiên của layer ***nut*** trong bảng tiến trình, nút điều khiển sẽ được đặt tại keyframe này.



- Vào menu Window chọn Library, hộp thoại Library mở ra:

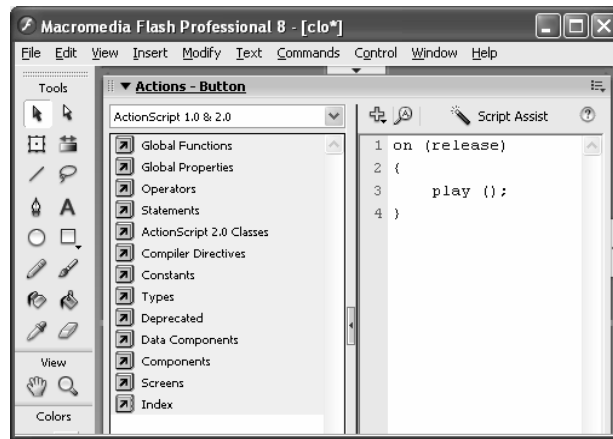


- Drag hình ảnh nút điều khiển vào trong vùng sáng tác.

5.3. Để nút điều khiển hoạt động cần phải viết mã lệnh cho nút điều khiển.

- Click chọn lấy nút điều khiển.

- Vào menu Window chọn Actions, bảng điều khiển Actions mở ra:



- Nội dung mã lệnh:

on (release)

{

play ();

}

Bước 6: Tạo tiêu đề giới thiệu của thí nghiệm.

6.1. Click biểu tượng Insert Layer để tạo thêm một layer mới. Đặt tên layer là **tuade**.

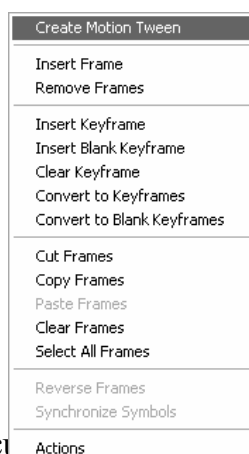
6.2. Tại keyframe 1, dùng công cụ Text **A** viết tiêu đề như sau: **ĐIỀU CHẾ CLO TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM**. Đặt tiêu đề ở giữa vùng sáng tác.

**ĐIỀU CHẾ CLO TRONG
PHÒNG THÍ NGHIỆM**

6.3. Để tiêu đề thêm sinh động ta tạo thêm hiệu ứng chuyển động:

+ Tại khung hình 26, **ấn phím F6** để tạo thêm một keyframe () mới.

+ Đặt con trỏ khung hình tại keyframe 1, R-Click, menu sau mở ra, chọn **Create Motion Tween** (tạo chuyển động).



+ Tại keyframe 1, dùng công cụ thu nhỏ dòng dòng tiêu đề lại.

**ĐIỀU CHẾ CLO TRONG
PHÒNG THÍ NGHIỆM**

+ Click vào tiêu đề. Mở bảng điều khiển Property, trong mục Color chọn Alpha, chỉ số màu 0%.



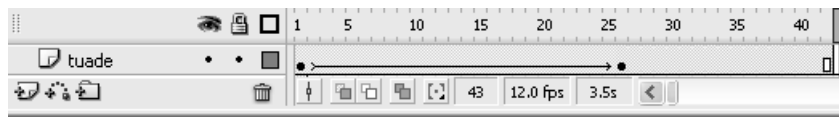
+ Đặt con trỏ khung hình tại keyframe 26. Dùng công cụ Free Transform  phóng to dòng tiêu đề.

ĐIỀU CHẾ CLO TRONG
PHÒNG THÍ NGHIỆM

+ Click vào tiêu đề. Mở bảng điều khiển Property, trong mục Color chọn Alpha, chỉ số màu 100%.



6.4. Tại frame 42, ấn phím F5.



Bước 7: Tạo nút điều khiển Replay.

7.1. Trở lại layer *nut* , tạo keyframe ở khung hình 42.

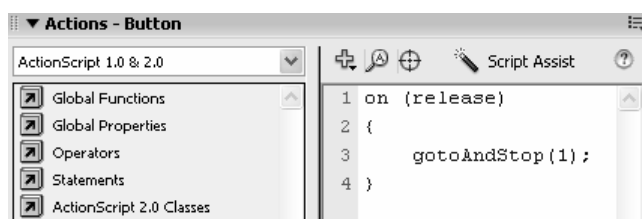
7.2. Vào menu Insert chọn New Symbol để tạo một symbol là nút điều khiển “lặp lại” cho đoạn Flash. Cách thực hiện tương tự nút điều khiển “Start”.



Lấy từ Library nút điều khiển Replay đưa vào trong keyframe 42.



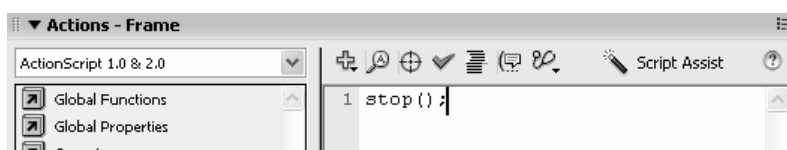
7.3. Click vào nút điều khiển Replay, sau đó mở bảng điều khiển Actions, nhập dòng mã lệnh vào bảng:



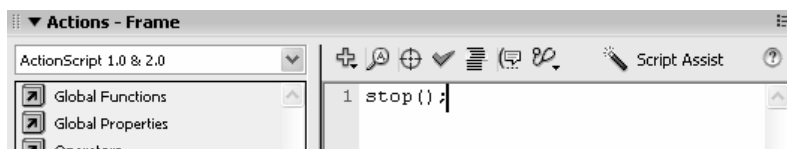
Bước 8:

8.1. Tạo layer mới tên là **action**. Layer này có giúp cho các nút điều khiển hoạt động.

8.2. Đặt trỏ khung hình ở keyframe 1, mở bảng điều khiển Actions, gõ dòng mã lệnh vào bảng Actions:



8.3. Tạo keyframe ở khung hình 42, đặt trỏ khung hình ở keyframe này, mở bảng điều khiển Actions, nhập dòng mã lệnh vào bảng Actions:



Bước 9 : Xuất tập tin flash sang định dạng .swf

9.1. Chọn **File/ Export/ Export Movie**. Hộp thoại **Export Movie** mở ra, chọn mục **Save as Type** là **Flash Movie (*.swf)** rồi Click **OK**.

9.2. Click **OK** ở hộp thoại **Export Flash Player**.

Tập tin được xuất ra có dạng:  dieucheclo Flash Movie 361 KB. Tập tin định dạng .swf chỉ chạy được khi máy có cài phần mềm Flash. Để tập tin chạy độc lập cần chuyển nó sang định dạng *.exe.

9.3. Vào thư mục chứa tập tin vừa lưu. D-Click vào biểu tượng của tập tin  dieucheclo Flash Movie 361 KB, tập tin sẽ được mở bằng Macro Flash Player.

9.4. Chọn **File/ Create Projector**. Tại hộp thoại **Save As**, chọn mục **Save as Type** là **Projector (*.exe)** rồi Click **OK**.

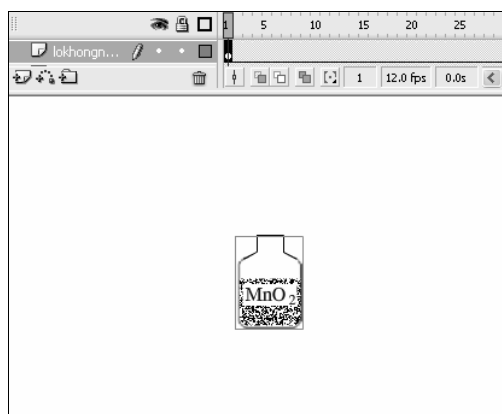
2. Bài tập 2:

Mô phỏng chuyển động mở, đóng nắp lọ hóa chất:

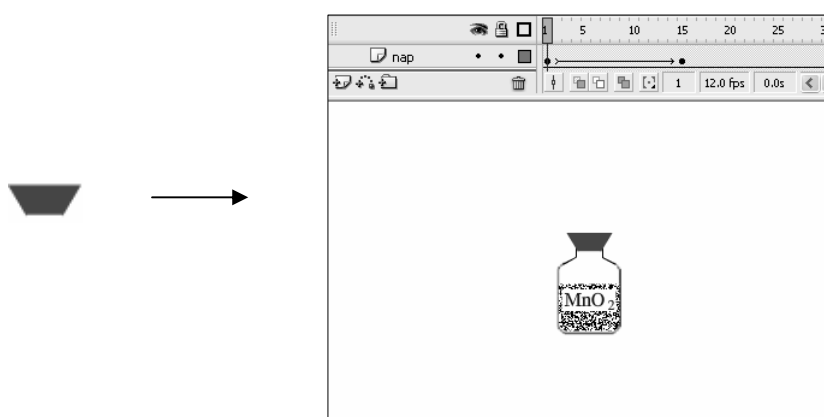
Từ bước 1 đến bước 5 thực hiện tương tự bài tập 1, đặt tên tập tin là bt2.

Bước 6:

6.1. Tạo thêm layer mới có tên là **lokhongnap**. Vẽ hình chai chứa MnO_2 không nắp vào keyframe 1.



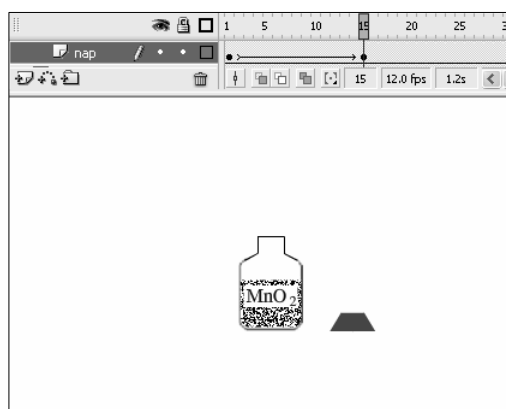
6.2. Tạo thêm layer mới có tên là **nap**. Vẽ hình nắp vào keyframe 1, đặt nắp trên miệng chai.



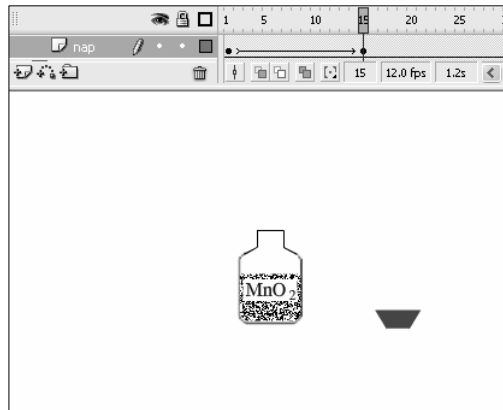
6.3. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 15.

6.4. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 1, R-Click, chọn Create Motion Tween.

6.5. Đặt trỏ khung hình ở keyframe 15. Dùng chuột kéo nắp lọ ra khỏi miệng lọ.



6.6. Dùng công cụ Free Transform xoay nắp 180°.

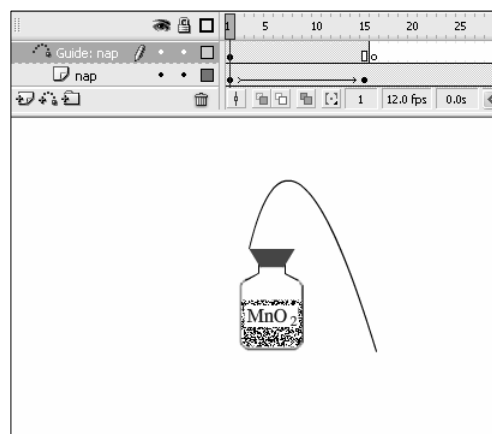


6.7. Vì nắp chai phải di chuyển theo đường cong nên ta cần tạo quỹ đạo di chuyển cho nắp:

- Click biểu tượng Add Motion Guide  để tạo một *lớp dẫn chuyển động*.
- Tại keyframe 1, dùng công cụ Line  vẽ đường thẳng nối từ vị trí ban đầu của nắp đến vị trí mới của nắp.



- Dùng công cụ Free Transform  kéo đường thẳng thành đường cong.



Chú ý: Đường quỹ đạo không xuất hiện trong Flash.

6.8. Tạo một keyframe ở khung hình 16. Sau đó ấn phím Delete để xoá bỏ các hình ảnh có trong khung hình này.

Các bước tạo nút Replay thực hiện tương tự bài tập 1.

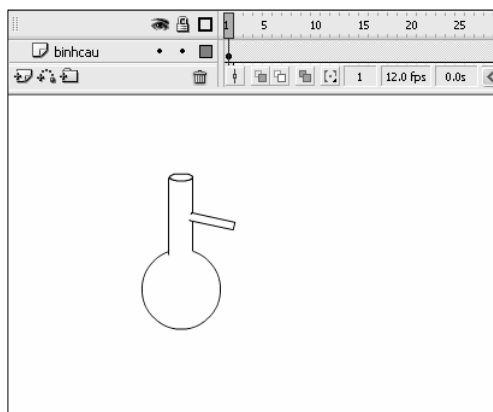
3. Bài tập 3:

Mô phỏng chuyển động lấy hóa chất dạng rắn :

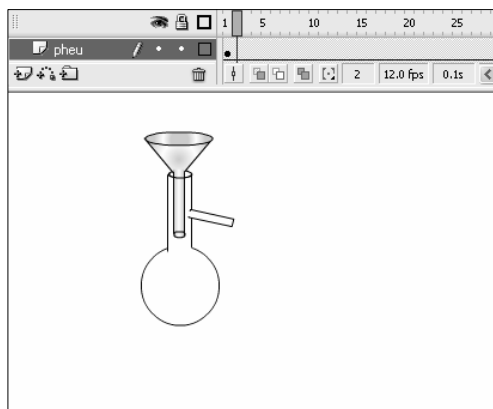
Từ bước 1 đến bước 5 thực hiện tương tự bài tập 1, đặt tên tập tin là bt3.

Bước 6 :

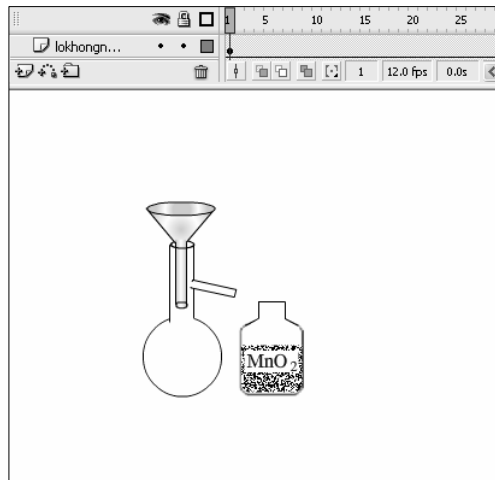
6.1. Tạo thêm layer mới có tên là ***binhcau***. Vẽ hình bình cầu vào keyframe 1.



6.2. Tạo thêm layer có tên là ***phieu***. Vẽ hình phễu vào keyframe 1.

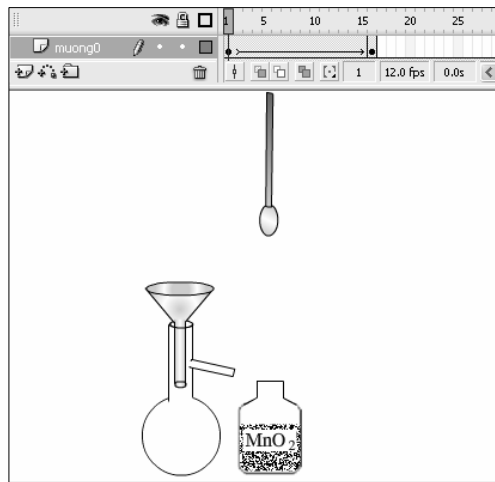


6.3. Tạo thêm layer có tên là ***mangan***. Vẽ hình chai chứa MnO_2 vào keyframe 1.



Bước 7 : Tạo chuyển động của luồng khí di chuyển vào miệng chai chứa MnO₂.

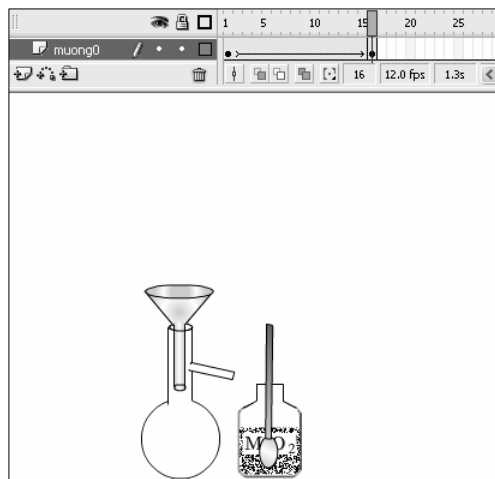
7.1. Tạo thêm layer mới có tên là **muong0**. Vẽ hình muỗng vào keyframe 1. Muỗng được đặt xa miệng chai.



7.2. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 16.

7.3. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 1, R-Click, chọn Create Motion Tween.

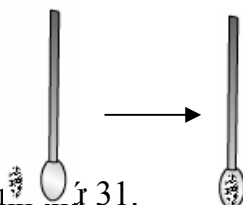
7.4. Đặt trỏ khung hình ở keyframe 16. Dùng chuột kéo muỗng xuống miệng chai MnO₂.



7.5. Tạo thêm layer mới có tên là **muong1**. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 16, sau đó vẽ hình muỗng 1 (muỗng có hoá chất) vào keyframe này. Muỗng 1 được đặt ở đúng vị trí của muỗng 0.

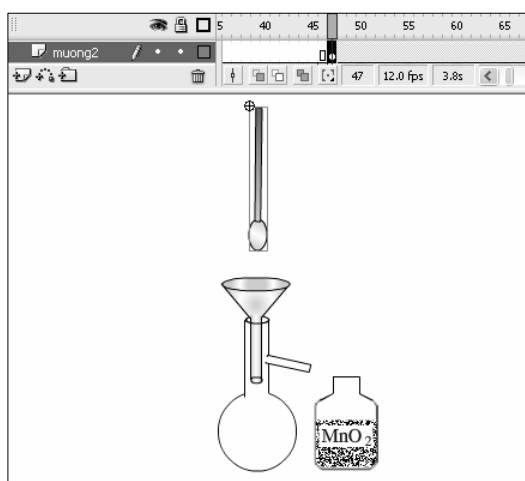
*** Cách vẽ muỗng 1:**

- Vẽ muỗng 0.
- Dùng công cụ Oval  vẽ hoá chất.
- Dùng lệnh Ctrl G nhóm các chi tiết lại thành muỗng 1.



7.6. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 31.

7.7. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 16, R-Click, chọn Create Motion Tween.



Bước 8 : Tạo chuyển động của hoá chất.

8.1. Tạo thêm layer mới tên là **botM1**. Tạo một keyframe ở khung hình 47, sau đó vẽ hình hoá chất vào keyframe này. Vị trí của hoá chất nằm ngay trong lòng muỗng 2.

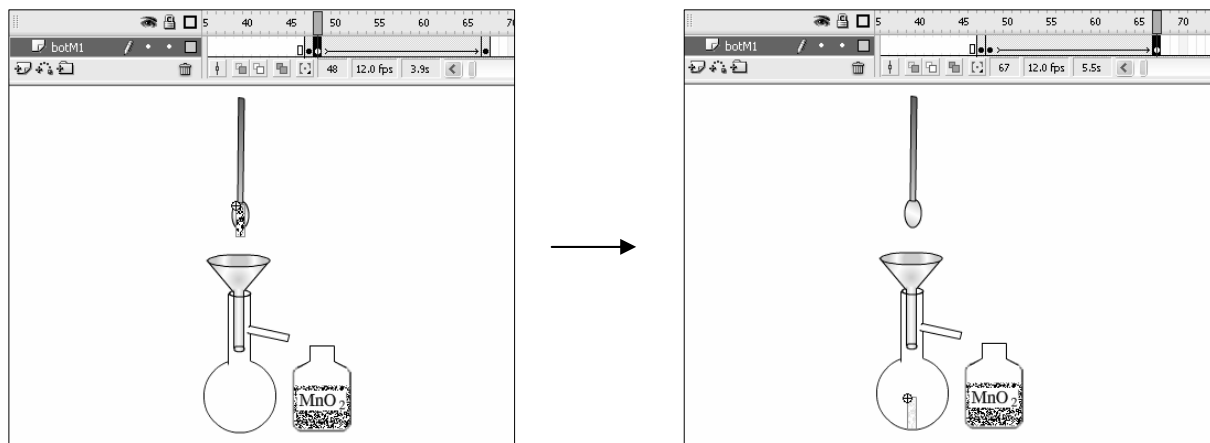


8.2. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 48 và 67.

8.3. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 48, R-Click, chọn Create Motion Tween.

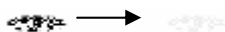
8.4. Đặt trỏ khung hình ở keyframe 67. Dùng chuột kéo hoá chất xuống đáy bình cầu. Click vào hình vẽ hoá chất. Mở bảng điều khiển Property, chỉnh chế độ màu là Alpha, chỉ số màu 11% để màu của hoá chất mờ đi.





Bước 9 :

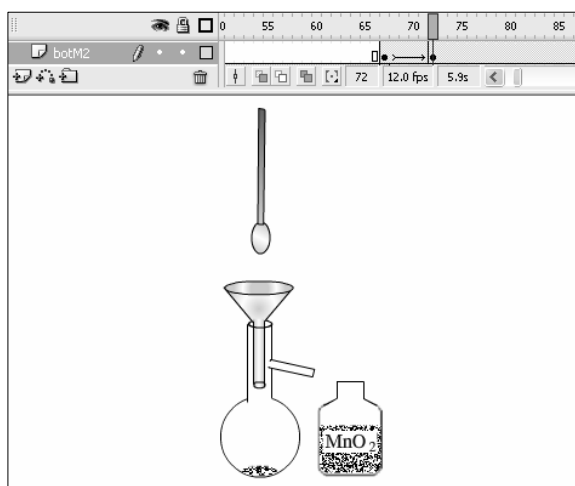
9.1. Tạo thêm layer mới có tên là **botM2**. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 67, sau đó vẽ hình hoá chất vào keyframe này. Vị trí của hoá chất nằm ở đáy bình cầu. Click vào hình vẽ hoá chất. Mở bảng điều khiển Property, chỉnh chế độ màu là Alpha, chỉ số màu 7% để màu của hoá chất mờ đi.



9.2. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 72.

9.3. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 67, R-Click, chọn Create Motion Tween.

9.4. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 72, Click vào hình hoá chất. Mở bảng điều khiển Property, chỉnh chế độ màu là Alpha, chỉ số màu 100%.



Bước 10 :

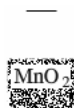
Vì các layer *muong0*, *muong1*, *muong2* có sau layer *mangan* nên hình ảnh của muỗng sẽ nằm trên (nằm ngoài) lọ chứa MnO_2 khi lấy hoá chất.



Để khắc phục ta làm như sau:

10.1. Tạo layer mới có tên là ***MnO₂***.

10.2. Hình vẽ trong keyframe 1 như sau, được đặt ngay đúng vị trí của lọ chứa MnO_2 .



10.3. Layer này kéo dài đến frame 72.

Các bước tạo nút Replay thực hiện tương tự bài tập 1.

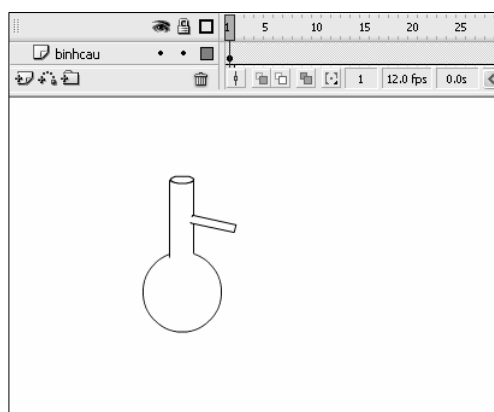
4. Bài tập 4:

Mô phỏng chuyển động lấy hóa chất dạng lỏng:

Từ bước 1 đến bước 5 thực hiện tương tự bài tập 1, đặt tên tập tin là bt4.

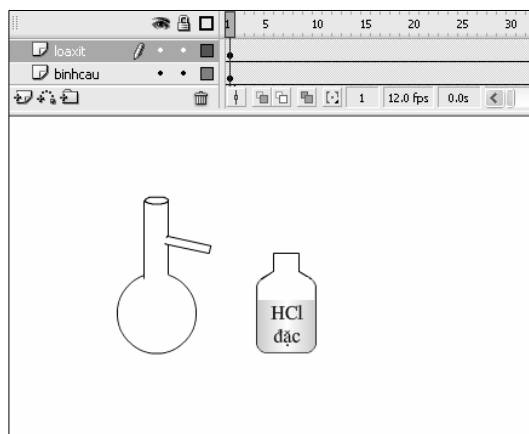
Bước 6 :

Tạo thêm layer mới có tên là ***binhcau***. Vẽ hình bình cầu vào keyframe 1.



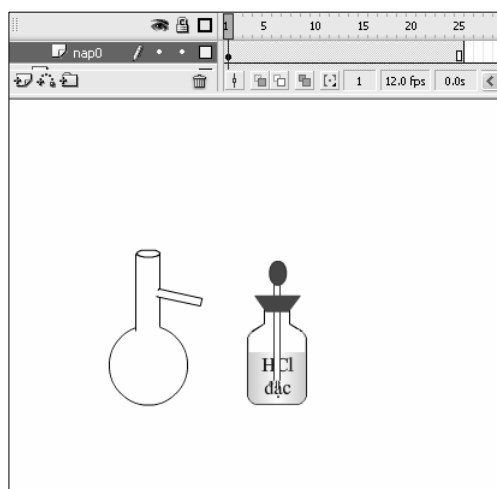
Bước 7 :

Tạo thêm layer mới có tên là **loaxit**. Vẽ hình lọ axit vào keyframe 1.



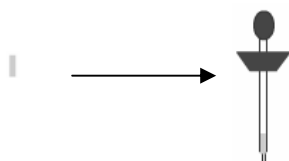
Bước 8 :

Tạo thêm layer mới có tên là **nap0**. Vẽ hình nắp lọ axit vào keyframe 1. Layer này kéo dài đến frame 25.



Bước 9 :

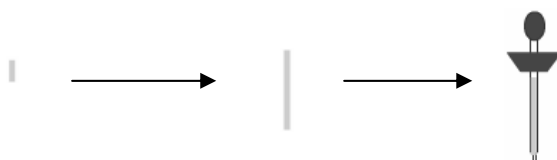
9.1. Tạo thêm layer mới có tên là ***mucaxit1***. Tại keyframe 1, dùng công cụ Rectangle Tool  vẽ một hình chữ nhật nhỏ màu xám nhạt tượng trưng cho cột dung dịch axit trong ống nhỏ giọt. Đặt hình chữ nhật này ở đầu ống nhỏ giọt.



9.2. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 25.

9.3. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 1, R-Click, chọn Create Motion Tween.

9.4. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 25, Click vào cột dung dịch axit. Dùng công cụ Free Transform  kéo cột dung dịch dài ra.



Bước 10 :

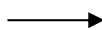
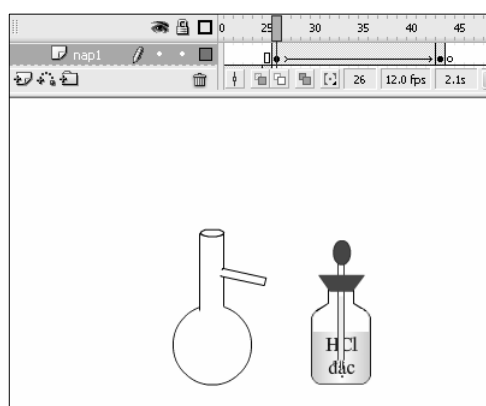
10.1. Tạo thêm layer mới có tên là ***nap1***. Tạo một keyframe ở khung hình 26. Vẽ hình nắp lọ axit giống như ở keyframe 25 của layer ***mucaxit1*** vào keyframe này.



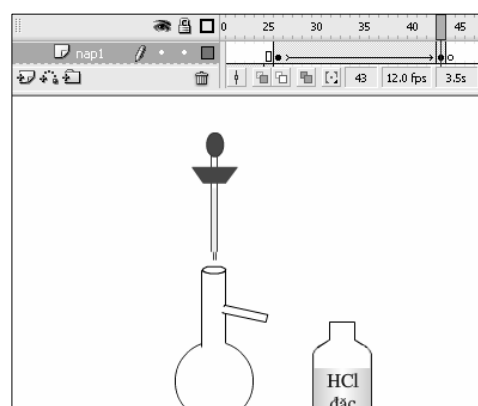
10.2. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 43.

10.3. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 26, R-Click, chọn Create Motion Tween.

10.4. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 43. Dùng chuột kéo nắp đến miệng bình cầu.



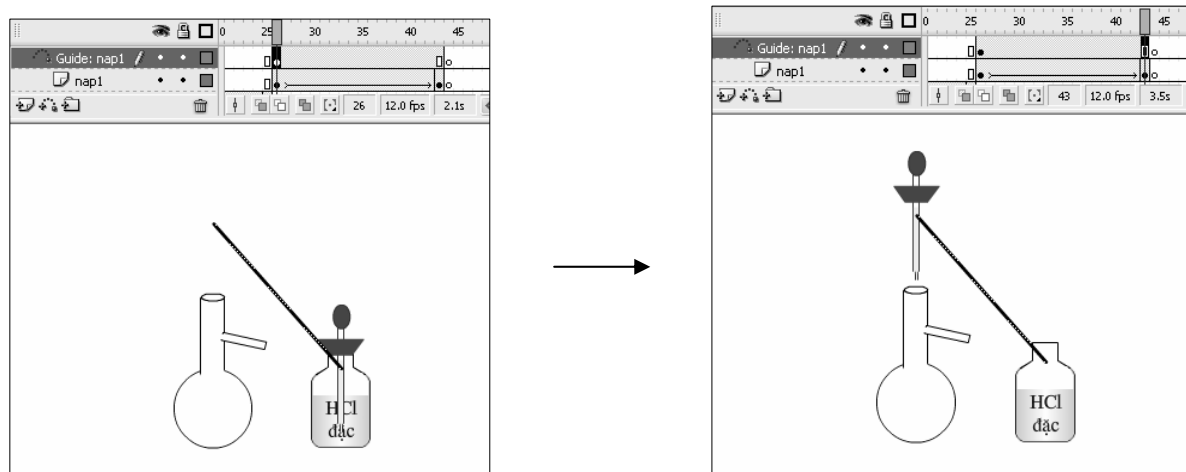
189



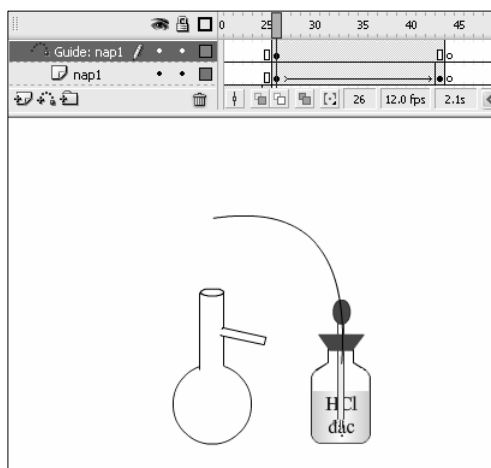
Bước 11:

11.1. Vì nắp lọ phải di chuyển theo đường cong nên ta cần tạo quỹ đạo di chuyển cho nắp:

- Click biểu tượng Add Motion Guide để tạo một *lớp dẫn chuyển động*.
- Tại keyframe 1, dùng công cụ Line vẽ đường thẳng nối từ vị trí ban đầu của nắp đến vị trí mới của nắp.



- Dùng công cụ Free Transform kéo đường thẳng thành đường cong.



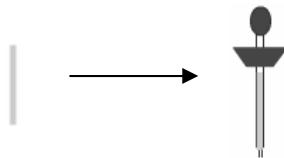
11.2. Tạo một keyframe ở khung hình 44. Sau đó ấn phím Delete để xoá bỏ các hình ảnh có trong khung hình này.

Bước 12 :

Tạo thêm layer mới có tên là **nap2**. Tạo một keyframe ở khung hình 44. Vẽ hình nắp lọ (không chứa axit) vào keyframe này. Nắp được đặt trên miệng bình cầu, trùng với nắp 1.

Bước 13 :

13.1. Tạo thêm layer mới có tên là **mucaxit2**. Tạo một keyframe ở khung hình 44, dùng công cụ Rectangle Tool  vẽ một hình chữ nhật màu xám nhạt tượng trưng cho cột dung dịch axit trong ống nhỏ giọt vào keyframe này. Đặt hình chữ nhật này vào ống nhỏ giọt, phía trên miệng miệng bình cầu.



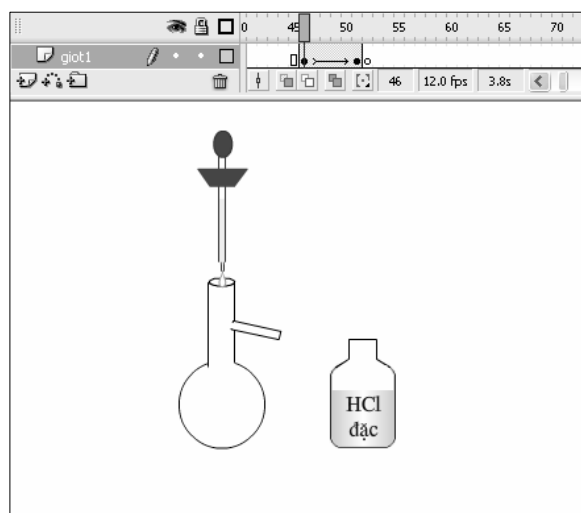
13.2. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 65.

13.3. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 44, R-Click, chọn Create Motion Tween.

13.4. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 65, Click vào cột dung dịch axit. Dùng công cụ Free Transform  kéo cột dung dịch ngắn lại (đến khi không còn thấy dung dịch trong ống nữa).

Bước 14 : tạo chuyển động của giọt axit

14.1. Tạo thêm layer mới có tên là **giot1**. Tạo một keyframe ở khung hình 46, vẽ một hình giọt axit vào keyframe này. Đặt giọt axit ở đầu ống nhỏ giọt, phía trên miệng miệng bình cầu.

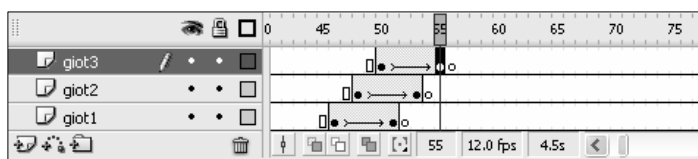
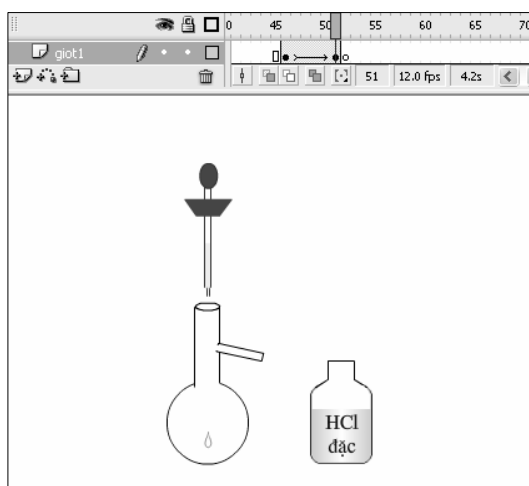


14.2. Tạo một keyframe ở khung hình 51.

14.3. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 46, R-Click, chọn Create Motion Tween.

14.4. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 51. Dùng chuột kéo giọt axit đến đáy bình cầu.

Tiếp tục tạo chuyển động của các giọt axit khác với các layer **giot2**, **giot3**.... tương tự như layer **giot1** cho đến khi axit trong ống nhỏ giọt chảy hết vào bình cầu (nghĩa là layer giọt thứ n kết thúc trước keyframe số 65). Các layer này lệch nhau 2 keyframe.



* Cách vẽ hình giọt dung dịch:

- Dùng công cụ Oval Tool  vẽ một hình tròn.



- Click vào nút công cụ Free Transform Tool .

- Click vào hình tròn.



Trên thanh công cụ Tool xuất hiện bảng Options:



- Click vào nút công cụ Envelope  trong bảng Options.



- Sau đó Click vào các điểm trên đường bao và kéo để điều chỉnh hình theo mong muốn.

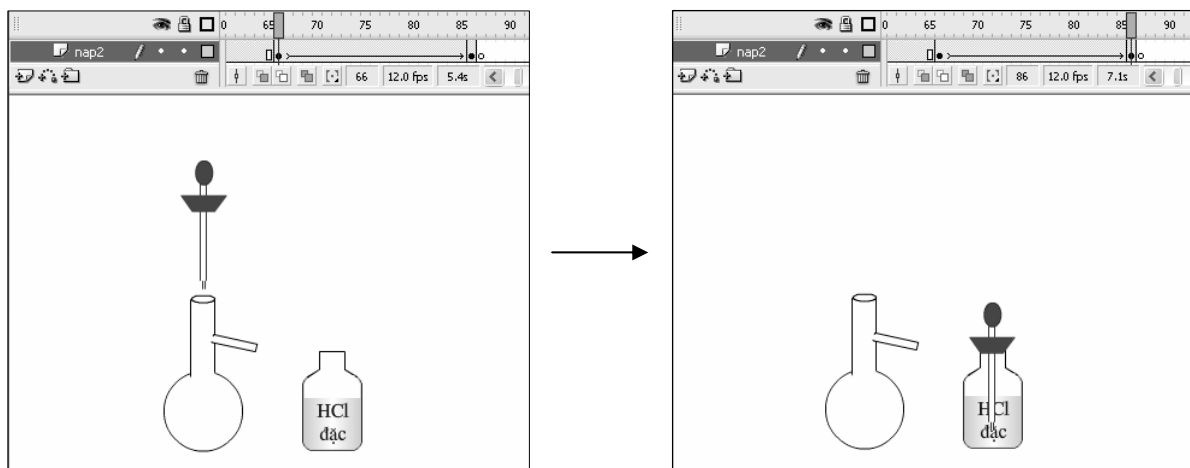
Bước 15 : tạo chuyển động đóng nắp lọ axit.

15.1. Trở lại layer *nap2*. Tạo một keyframe ở khung hình 66.

15.2. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 86.

15.3. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 66, R-Click, chọn Create Motion Tween.

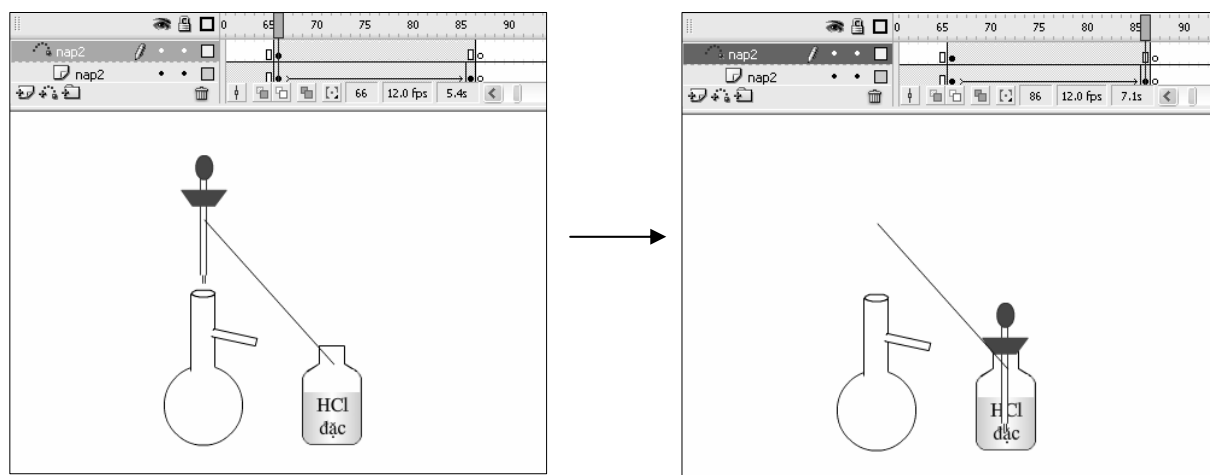
15.4. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 86. Dùng chuột kéo nắp về lại lọ axit.



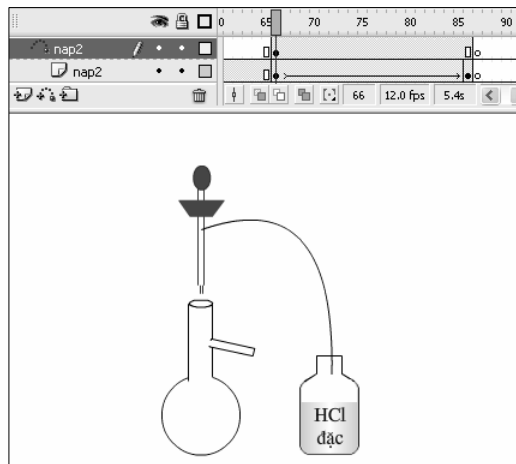
Bước 16 :

16.1. Vì nắp lọ phải di chuyển theo đường cong nên ta cần tạo quỹ đạo di chuyển cho nắp:

- Click biểu tượng Add Motion Guide để tạo một *lớp dẫn chuyển động*.
- Tại keyframe 66, dùng công cụ Line vẽ đường thẳng nối từ vị trí ban đầu của nắp đến vị trí mới của nắp.



- Dùng công cụ Free Transform kéo đường thẳng thành đường cong.



16.2. Tạo một keyframe ở khung hình 87. Sau đó ấn phím Delete để xoá bỏ các hình ảnh có trong khung hình này.

Bước 17 : vì layer *nap1*, *nap2* có sau layer *loaxit* nên hình ảnh của ống nhỏ giọt sẽ nằm ngoài lọ axit, như vậy là không hợp lý. Để khắc phục ta làm như sau:

17.1. Tạo layer mới tên là ***nhanlo*** nằm trên cùng

17.2. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 1. Hình vẽ trong keyframe như sau:

HCl
đặc

17.3. Đặt nhãn lọ này trùng khớp với nhãn trên thành lọ.

17.4. Tạo keyframe ở khung hình 27. Vẽ thêm vào keyframe này một đoạn thẳng tượng trưng cho miệng lọ axit.

—

HCl
đặc

17.5. Tạo keyframe ở khung hình 86. Xoá bỏ bớt đoạn thẳng tượng trưng cho miệng lọ axit.

5. Bài tập 5:

Mô phỏng chuyển động của mực chất lỏng :

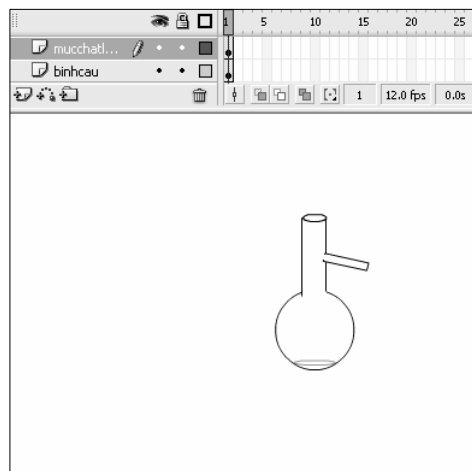
Từ bước 1 đến bước 5 thực hiện tương tự bài tập 1, đặt tên tập tin là bt5.

Bước 6:

Tạo thêm layer mới có tên là **binhcau**. Vẽ hình bình cầu vào keyframe 1. Tạo một keyframe ở khung hình 20.

Bước 7 :

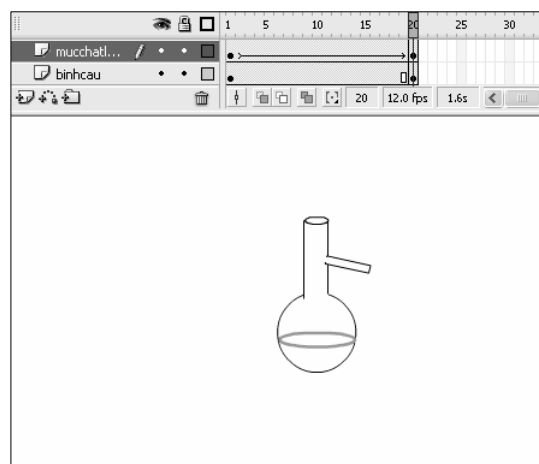
7.1. Tạo thêm layer mới có tên là **mucchatlong**. Tại keyframe 1, vẽ một hình elip nhỏ tượng trưng cho mực chất lỏng. Đặt hình elip ở gần đáy bình cầu.



7.2. Tạo một keyframe ở khung hình 20.

7.3. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 1, R-Click, chọn Create Motion Tween.

7.4. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 20. Dùng công cụ Free Transform  kéo hình elip lớn lên đồng thời đặt hình elip vào khoảng giữa bình cầu.



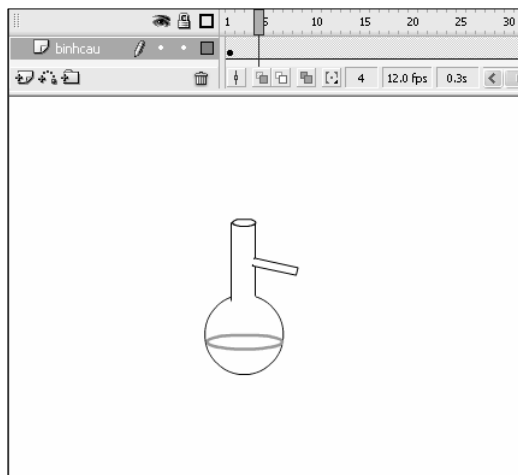
6. Bài tập 6:

Mô phỏng chuyển động sỏi bột khí:

Từ bước 1 đến bước 5 thực hiện tương tự bài tập 1, đặt tên tập tin là bt5.

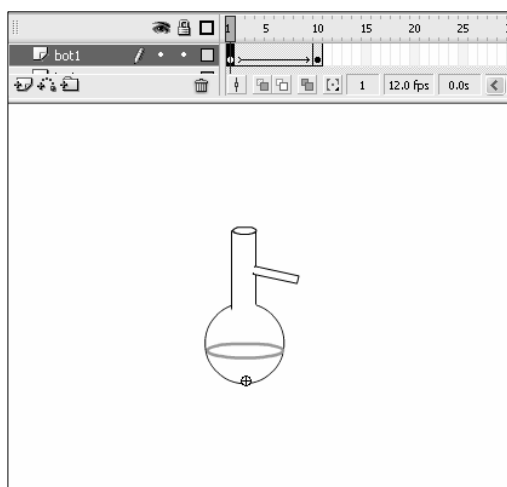
Bước 6:

Tạo thêm layer mới có tên là **binhcau**. Vẽ hình bình cầu vào keyframe 1. Layer này kéo dài đến frame 60.



Bước 7:

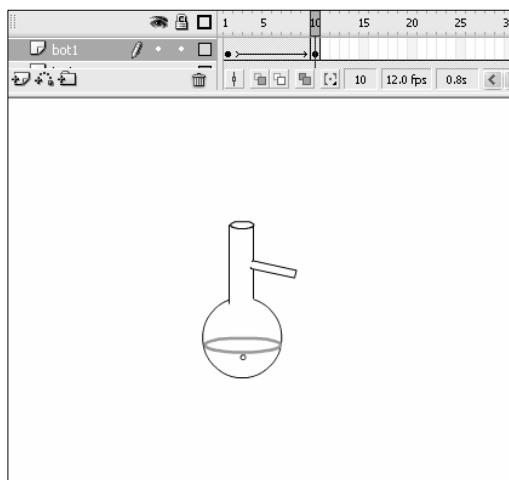
7.1. Tạo thêm layer mới có tên là **bot1**. Dùng công cụ Oval Tool vẽ một hình tròn nhỏ tượng trưng cho bột khí vào keyframe 1. Đặt bột khí này gần đáy bình cầu.



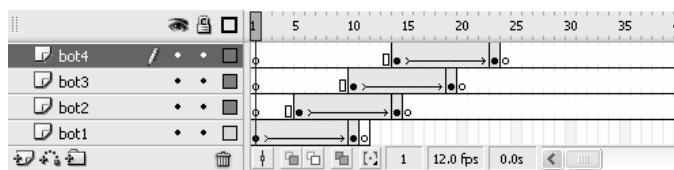
7.2. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 10.

7.3. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 1, R-Click, chọn Create Motion Tween.

7.4. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 10. Dùng chuột kéo bọt khí lên bề mặt dung dịch.



Tiếp tục tạo các layer **bot2**, **bot3**.... tương tự layer **bot1** để tạo thêm các bọt khí khác. Layer sau đặt lệch so với layer trước khoảng 5 frame (hay tùy ý).



7. Bài tập 7:

Mô phỏng sự mất màu của một đối tượng:

Từ bước 1 đến bước 5 thực hiện tương tự bài tập 1, đặt tên tập tin là bt7.

Bước 6:

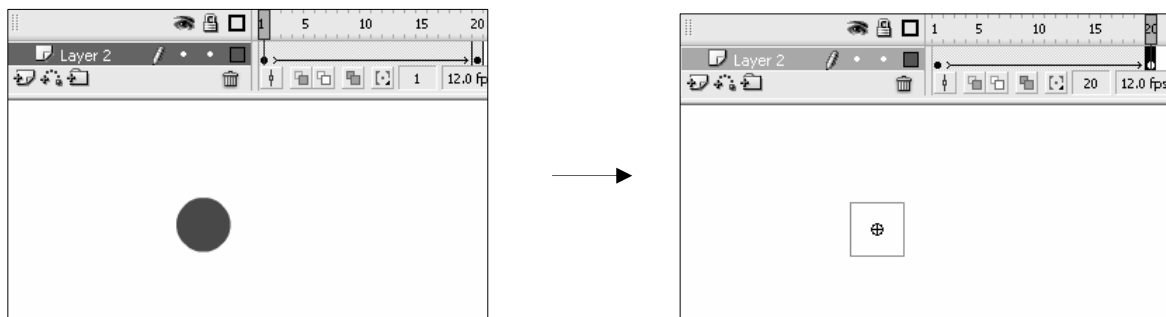
6.1. Tạo thêm layer mới. Vẽ hình một hình tròn vào keyframe 1. Tô màu đỏ cho hình tròn.

6.2. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 15.

6.3. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 1, R-Click, chọn Create Motion Tween.

6.4. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 1. Dùng công cụ Selection Tool chọn lấy hình tròn. Mở bảng Properties, trong mục Color chọn Alpha, chỉ số 100%.

6.5. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 15. Dùng công cụ Selection Tool chọn lấy hình tròn. Mở bảng Properties, trong mục Color chọn Alpha, chỉ số 0%.



Chú ý:

Khi mô phỏng một đối tượng từ không màu sang có màu ta cũng tiến hành tương tự như trên, chỉ khác ở chỗ đối tượng hình vẽ ở khung hình thứ nhất có hệ số Alpha là 0%, còn đối tượng hình vẽ ở khung hình 15 có hệ số Alpha là 100%.

8. Bài tập 8:

Mô phỏng sự đổi màu của một đối tượng:

Từ bước 1 đến bước 5 thực hiện tương tự bài tập 1, đặt tên tập tin là bt8.

Bước 6:

6.1. Tạo thêm layer mới có tên là **maudo**. Vẽ hình một hình tròn vào keyframe 1. Tô màu đỏ cho hình tròn.

6.2. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 15.

6.3. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 1, R-Click, chọn Create Motion Tween.

6.4. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 1. Dùng công cụ Selection Tool chọn lấy hình tròn. Mở bảng Properties, trong mục Color chọn Alpha, chỉ số 100%.

6.5. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 15. Dùng công cụ Selection Tool chọn lấy hình tròn. Mở bảng Properties, trong mục Color chọn Alpha, chỉ số 0%.

Bước 7:

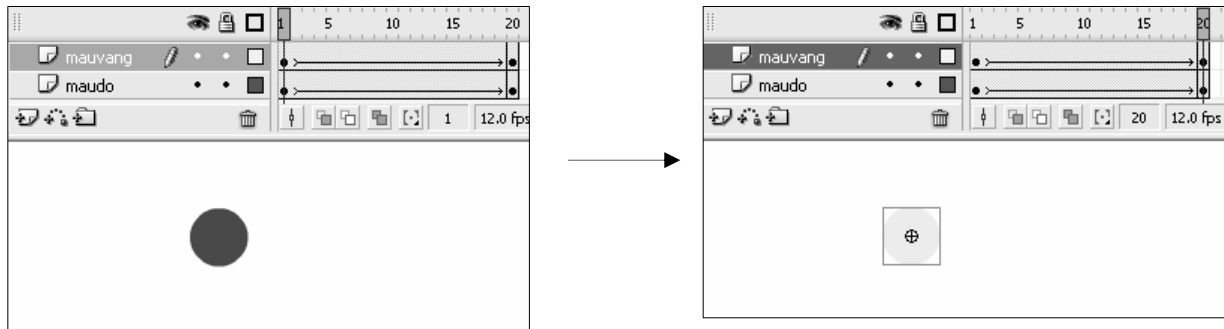
7.1. Tạo thêm layer mới có tên là **mauvang**. Vẽ hình một hình tròn vào keyframe 1. Tô màu vàng cho hình tròn.

7.2. Tạo một keyframe ở khung hình thứ 15.

7.3. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 1, R-Click, chọn Create Motion Tween.

7.4. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 1. Dùng công cụ Selection Tool chọn lấy hình tròn. Mở bảng Properties, trong mục Color chọn Alpha, chỉ số 0%.

7.5. Đặt con trỏ khung hình ở keyframe 15. Dùng công cụ Selection Tool chọn lấy hình tròn. Mở bảng Properties, trong mục Color chọn Alpha, chỉ số 100%.



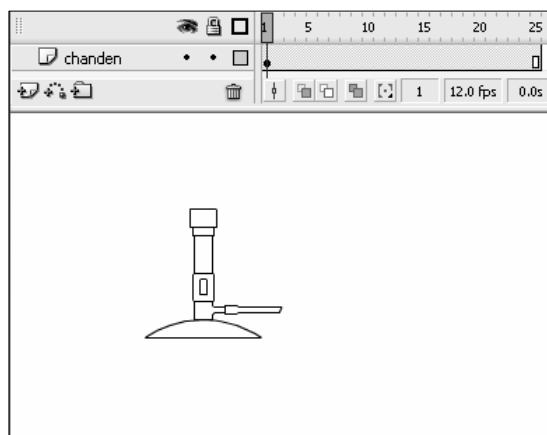
9. Bài tập 9:

Mô phỏng ngọn lửa:

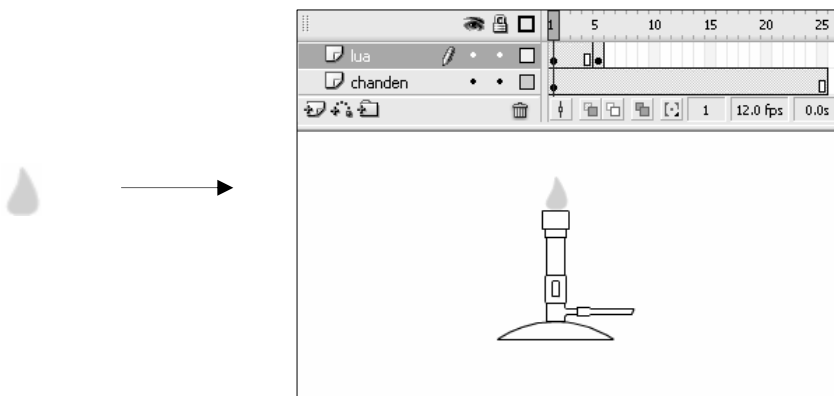
Từ bước 1 đến bước 5 thực hiện tương tự bài tập 1, đặt tên tập tin là bt9.

Bước 6:

6.1. Tạo thêm layer mới có tên là **chanden**. Lấy hình đèn bunsen từ Chemwin 6.0 đưa vào keyframe 1, sau đó tách ngọn lửa và chân đèn ra riêng, chỉ lấy chân đèn. Layer này kéo dài đến khung hình thứ 25 (tùy ý).



6.2. Tạo thêm layer mới có tên là **lua**. Lấy ngọn lửa từ đèn bunsen đưa vào keyframe 1 của layer này (chú ý tô màu cho ngọn lửa). Đặt ngọn lửa lên chân đèn.



- Tạo một keyframe ở khung hình 5. Hình vẽ trong keyframe:



- Tạo một keyframe ở khung hình 10. Hình vẽ trong keyframe:



Cứ tiếp tục với các keyframe 10, 15, 20, 25. Trong mỗi keyframe là một hình ngọn lửa khác với ngọn lửa trong keyframe trước đó. Như vậy sẽ tạo được cảm giác ngọn lửa đang nhấp nháy. (dùng công cụ Free Transform Tool để thay đổi kích thước của ngọn lửa và hệ số màu Alpha để thay đổi độ đậm nhạt của ngọn lửa).

BÀI TẬP

1. Thiết kế sơ đồ sự di chuyển của các ion trong cầu muối khi pin hoạt động.
1. Thiết kế sơ đồ các phản ứng hóa học xảy ra trong lò cao.
2. Thiết kế hệ thống thí nghiệm sắt khử hơi nước ở nhiệt độ cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

22-Nguyễn Trọng Thọ - Ứng dụng tin học trong giảng dạy hóa học – NXB GD – 2002

23-www.macromedia.com/software/flash

24-Bộ giáo dục và đào tạo - Hóa học 12 nâng cao – NXB GD - 2008